

36
29

Anilin und Anilinfarben

in

toxikologischer

und

medicinalpolizeilicher Beziehung.

Von

Prof. Dr. Sonnenkalb

Bezirks- und Gerichtsarzt.



Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

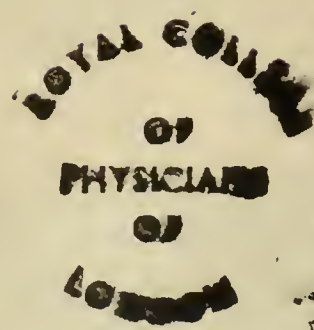
1864.

Journal of Medicine

Vol. 10

London: W. B. Saunders

1885



1885

Printed by W. B. Saunders

1885

V o r w o r t.

Die ungewöhnlich starke Verwendung, welche die aus dem Anilin dargestellten Farbstoffe seit Kurzem zu den verschiedenartigsten Zwecken der technischen Chemie, namentlich in der Färberei gefunden, ist für mich Veranlassung geworden, dieselben vom toxikologischen Standpunkte aus zum Gegenstande einiger Erörterungen zu machen, um auf diese Weise Anhaltepunkte zu gewinnen für die medicinalpolizeiliche Beurtheilung der gedachten Farben.

Wenn ich ausser den Anilinfarbstoffen, sowie abgesehen vom Anilin, auch Gelegenheit genommen habe, das Benzin und Nitrobenzin zu besprechen, und zwar ausführlicher, als dies vielleicht zu erwarten stand, so mag dies entschuldigt werden durch den engen Zusammenhang, in welchem diese Körper mit dem Anilin und den Anilinfarben stehen.

Bei der Neuheit des zu behandelnden Gegenstandes, sowie bei den widersprechenden Ansichten, welche über die Wirkungen des Anilins und der Anilinfarben auf den thierischen Organismus zur Zeit noch herrschen, bitte ich für die kleine Arbeit um die nachsichtige Beurtheilung der ärztlichen Fachgenossen.

Möchte es den nachstehenden Bemerkungen und Untersuchungen gelingen, Anregung zu geben zu fernerweitigen Arbeiten in gleicher oder ähnlicher Richtung.

Leipzig, Monat März 1864.

Der Verfasser.

Inhalt.

	Seite
Vorwort	III
Einleitung	1
I. Das Benzin	9
II. Das Nitrobenzin	15
III. Das Anilin	20
Versuche mit Anilin an Thieren	24
IV. Die Anilinfarben	32
Versuche mit Anilinfarben an Thieren	37
Versuche mit arsenhaltigem Fuchsin an Thieren	50
V. Medicinalpolizeiliches	52
Versuche mit Anilinfarben an Genussmitteln	53
VI. Nachweis des Anilin	58

Druck von Otto Wigand in Leipzig.

Einleitung.

Der bei der Darstellung von Leuchtgas als Nebenprodukt gewonnene Steinkohlentheer und besonders das, aus diesem durch wiederholte Destillation dargestellte Theeröl haben sich neuerdings als höchst werthvolle Produkte bewährt, insofern dieselben Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten, welche Veranlassung gegeben haben zu einer grossen Reihe sehr interessanter wissenschaftlicher Arbeiten und zu höchst erfolgreichen Erfindungen auf dem Gebiete der chemischen Technik.

Unter die gedachten Bestandtheile des Steinkohlentheeres und Theeröles gehört vorzüglich das, seit einigen Jahren in so mannigfaltiger Beziehung zur Verwendung gekommene Benzin oder Benzol. Behandelt man dasselbe mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich Nitrobenzin, auch Nitrobenzol, Mirbanöl, künstliches Bittermandelöl genannt.

Von den vielfältigen Verwendungen, welche dieser Körper in neuerer Zeit gefunden, kann man als eine der

wichtigsten und erfolgreichsten, die Darstellung des Anilin ansehen.

Man gewinnt das Anilin im Grossen dormalen vorzugsweise nach der Methode von Hoffmann und Béchamp dadurch, dass man das Nitrobenzol mit Eisenfeilspähnen und Essigsäure mischt und nach vorübergegangener freiwillig eingetretener Reaction erhitzt, wobei das Anilin nebst etwas unzersetztem Nitrobenzol und verschiedenen Nebenprodukten, z. B. Aceton, überdestillirt. Die diesfallsige Einwirkung von Eisenfeile und Essig auf Nitrobenzol beruht auf einem sehr kräftigen Desoxydationsprocesse, wobei in der Hauptsache unter starkem Aufbrausen und Freiwerden von Wärme, Eisenoxyd und Anilin sich bilden. Man verwendet zu diesem Zwecke am besten 1 Theil Mirbanöl, 1 Theil Essigsäure und $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Theil Eisenfeile. Dasselbe kann man übrigens erreichen durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Nitrobenzol.

Abgesehen hiervon giebt es noch zahlreiche andere Bereitungsweisen des Anilin. So erwähnt neuerdings Wagner,^{*)} dass man Anilin darstellen könne, indem man über das für die Färberei jetzt so wichtig gewordene Cyanbarium, ein bis auf 300° erhitztes Gemenge von Wasserdämpfen und Dämpfen von Phenylsäure leitet. Ferner hat Wagenmann^{**)} darauf aufmerksam gemacht, dass Creosot-Ammoniak sich unter Druck bei 300° in Anilin

^{*)} Jahresber. der chem. Technologie 1860 p. 484.

^{**)} Polytechn. Centralblatt 1860 p. 412.

zerlegt. Auch durch Reduction des Nitrobenzols mittelst Traubenzucker kann man Anilin gewinnen. Es wäre leicht, diesen neueren Methoden die Aufführung noch anderer hinzuzufügen, doch ist hervorzuheben, dass bis jetzt Behufs Darstellung der Anilinfarben das Anilin nur nach der angegebenen Methode mit Eisenfeile und Essigsäure gewonnen zu werden pflegt.

Indessen mag noch erwähnt sein, dass das Anilin sich auch fertig gebildet vorfindet im schweren Steinkohlentheeröl, jedoch soll die Abscheidung desselben aus letzterem sehr umständlich sein, und endlich glaubt Phipson,*) dass in gewissen Schwämmen, namentlich in *Boletus cyanescens* und *laridus*, Anilin vorkomme.

Anlangend nun die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Anilin, so ist dasselbe als eine flüchtige organische Base zu bezeichnen, welche aus $C_{12}H_7N$ bestehend, in reinem Zustande einen beinahe farblosen, bisweilen etwas gelb weinhefenartig gefärbten, in Bezug auf Flüssigkeit dem Oele ähnlichen Körper bildet, welcher einen stechenden, dem Oenanthäther vergleichbaren, zugleich aber auch scharfen bituminösen Geruch und einen gewürzhaften, brennenden Geschmack hat. Der atmosphärischen Luft ausgesetzt, nimmt es in Folge der Absorption von Sauerstoff eine dunkelgelbe, braune Farbe an. Es ist ohne Wirkung auf Curcuma- und geröthetes Lackmuspapier, besitzt stark lichtbrechende Kraft; verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, wobei

*) Dinglers Journal Bd. 157 S. 316.

es auf Papier einen Fettfleck macht, welcher schnell wieder verschwindet. Bringt man es mit einem brennenden Körper zusammen, so entzündet es sich, brennt mit glänzender Flamme und setzt reichlich Kohle ab. Im Wasser sinkt das Anilin nach Art der schweren Oele zu Boden, vermischt sich aber leicht mit Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Holzgeist, besonders auch mit fetten und ätherischen Oelen u. s. w. Endlich besitzt es die Eigenschaft, dass es sich mit Säuren zu krystallinischen, meist farblosen Salzen vereinigt, welche in Wasser löslich sind.

Der eben beschriebene Körper dient aber als Mittel, um die durch selten prachtvollen Glanz sich auszeichnenden, höchst mannigfaltigen Farben zu erzeugen, welche seit einigen Jahren, vorzugsweise in blauen, violetten und rothen Nuancen eine so ausserordentlich häufige Verwendung in der Färberei finden, und welche man im Allgemeinen Anilinfarben oder auch Theerfarben nennt, insofern, wie bereits angedeutet wurde, der Steinkohlentheer und das Steinkohlentheeröl das Hauptmittel zu deren Darstellung liefert. Man darf übrigens wohl behaupten, dass es wohl kaum einen zweiten, an und für sich beinahe farblosen organischen Stoff giebt, aus welchem so mannigfache Farbstoffe erzeugt werden können, als aus dem Anilin.

Man hat nun die aus dem Anilin gewonnenen Farben bis jetzt vorzugsweise gebraucht zum Färben von Wolle, Seide und Baumwolle, sowie zum Bedrucken der aus diesen Stoffen fabricirten Gewebe. Ausserdem färbt man damit Horn, Leder, Buchbinderleinwand, Pelzwerk, Federn

zum Schmucke für Damenhüte und zu Kinderspielzeug, sowie künstliche Blumen; auch kommen mit Anilinfarbstoffen getränkte Korb- und Holzwaaren, Wachslichter, Paraffinkerzen u. s. w. in dem Handel vor. Es ist hieraus ersichtbar, dass die Anilinfarben während der kurzen Zeit seitdem sie erfunden und in die Färbetechnik eingeführt worden sind, eine so vielseitige Anwendung zu den verschiedenartigsten Zwecken der letzteren gefunden, wie solche wohl kaum jemals bei irgend einer andern Gattung von Farbstoffen sich geltend gemacht hat.

Bei dieser vielfachen Benutzung und schnellen Verbreitung der aus dem Anilin gewonnenen Farben konnte es nicht fehlen, dass sich das Bedürfniss namentlich bei den Laien geltend machte, zu erfahren, ob denselben giftige Eigenschaften beizumessen seien. Vom chemischen Standpunkte aus hat man in dieser Beziehung bis vor Kurzem angenommen und behauptet, man dürfe die Anilinfarben als giftig nicht betrachten und dasselbe gelte von den damit gefärbten Stoffen. Diese Annahme hat im Allgemeinen, namentlich insofern Berechtigung, als jene Farben an denjenigen Objecten, zu deren Colorirung sie bis jetzt benutzt worden sind, fest haften. In Folge dieser Eigenschaft können die Anilinfarben nicht in derselben Weise giftig wirken, wie andere giftige Farben, welche mehr oder weniger lose an den Stoffen haften und bei mechanischer Einwirkung auf letztere abstäuben und abblättern. Es braucht in dieser Beziehung nur erinnert zu werden an das in Folge der obengedachten Eigenschaft so giftig wirkende Arsenik-Kupfergrün, besonders an

die damit überzogenen Gardinen und Tapeten, an die mit Schweinfurter-Grün gefärbten Ballkleider und Kopfputze. Es ist ausser Zweifel, dass die Darstellung und das Tragen dieser Fabrikate gesundheitliche Nachtheile bedingt sowohl für die Arbeiter, welche dieselben verfertigen als auch für die Personen, welche sich derselben bedienen. Es ist aber auch ferner bekannt, dass die fallsige giftige Einwirkung vorzugsweise bedingt ist durch das mechanische Abstäuben der Farben, welche durch die Mundhöhle in den Magen- und Darmkanal, sowie in die Respirationswerkzeuge gelangen und theils örtlich an den Berührungsstellen, theils nach stattgehabter Absorption auf den gesammten Organismus vergiftend einwirken.

In der eben geschilderten, so zu sagen mechanischen Weise können also die Anilinfarbstoffe als giftige Substanzen nicht angesehen werden und zwar, wie bereits erwähnt, weil dieselben sehr fest haften und bei mechanischer Einwirkung nicht abstäuben. Für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht ausserdem die Erfahrung, dass sowohl die Bereitung jener Farben, als auch die Verarbeitung derselben in Färbereien und Druckereien mit gesundheitlichen Nachtheilen für die Arbeiter nicht verknüpft ist. Ausserdem liegen bis jetzt keine vollständig sicher begründeten Erfahrungen vor, welche zu der Annahme berechtigen könnten, dass das Tragen der mit Anilin gefärbten, dermalen ganz ausserordentlich verbreiteten Kleiderstoffe von Wolle, Seide und Baumwolle gesundheitliche Wirkungen herbeiführe. Auf einige hierauf bezügliche Wahrnehmungen wird später zurückzukommen sein.

Hierbei dürfte ausserdem zu bemerken sein, dass die Farbstoffe des Anilin unter die sogenannten substantiven gehören und in Folge dessen die Eigenschaft besitzen, ohne das Medium einer Beize, in der Färberei sich verwenden zu lassen. Uebrigens verändern sich die damit gefärbten Zeuge auch nicht beim Waschen mit Wasser, selbst beim Kochen in Seifenwasser von $\frac{1}{2}$ Procent Seifengehalt halten sie sich ziemlich gut, einige bleiben sogar unverändert beim Einlegen in Aetz-Ammoniak, beim Befechten mit verdünntem Citronensaft; dagegen sind aber manche derselben nicht recht haltbar im Sonnenlichte.

Wegen dieser festen, innigen Verbindung der organischen Faser mit den Anilinfarben, ferner im Hinblick auf die zeitherige Anwendung derselben lag bis jetzt auch kein besonderer Grund vor, deren vielleicht giftige Einwirkung, in toxikologischer Beziehung und vom medicinal-polizeilichen Standpunkte aus, in besondere Erwägung zu ziehen. Der diesfallsige zeitherige Sachverhalt hat sich jedoch dermalen sehr wesentlich verändert. Man hat nämlich neuerdings angefangen, den Farbstoffen des Anilin eine Verwendung zu geben, in Folge welcher letztere in den Magen und Darmkanal gelangen. Es kommen nämlich jetzt im Handel vor:

1) Liqueure, welche von den Destillateuren mit Anilinfarben versetzt worden sind;

2) Confitüren, welche entweder durchgehends oder in ihrem äusseren Ueberzuge Anilinroth und Anilinviolett enthalten;

3) Fruchtsäfte, sowie eingesetzte Früchte, denen man

durch Beifügung von Fuchsin oder Rosein eine dunklere Färbung zu geben sucht;

4) Tafeleis, besonders in Form von Früchten, welchem man, um Abwechselung in der Färbung zu erzielen, Anilinfarben verschiedener Art zusetzt.

Diese Verwendung der fraglichen Farben zur Färbung von Genussmitteln scheint sich in neuester Zeit immer mehr einzubürgern. Schon jetzt beschränkt sie sich nicht mehr auf die Liqueurfabriken und Conditorenwerkstätten, sondern hat bereits Eingang gefunden in die Privatküchen der Familien, wo man Mehlspeisen und Saucen mit Anilinfarben zu versetzen anfängt.

Gegenüber solchen Wahrnehmungen erscheint es dermalen jedenfalls geboten, die Farbstoffe des Anilins bezüglich ihrer, möglicher Weise giftigen Einwirkung auf den menschlichen Organismus mehr zu berücksichtigen, als dies zeither geschehen.

Behufs sorgfältiger Behandlung dieser Frage wird es aber nicht genügen, die Anilinfarben für sich allein in der fraglichen Richtung zu würdigen, sondern es dürfte sich auch als nicht unzweckmässig herausstellen, zurückzugehen theils auf diejenigen Stoffe, aus denen das Anilin vorzugsweise gewonnen wird, sowie auf das Anilin selbst, theils auf diejenigen Körper, durch deren Einwirkung auf das Anilin die mehrfach gedachten mannigfaltigen Farbstoffe neuerdings besonders dargestellt werden.

I.

Das Benzin.

Es ist der Bedeutung bereits Erwähnung geschehen, welche in Bezug auf die Darstellung des Anilins und der Anilinfarben dem Benzin beizumessen ist. Zunächst dient dieser Körper, auch Benzol oder Phenylwasserstoff genannt, zur Gewinnung des Nitrobenzins. Derselbe findet sich nur in geringer Quantität, ohngefähr 3 bis 4 Procent in dem bei der trockenen Destillation der Steinkohlen gewonnenen Theere vor und bildet den wichtigsten Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröles. Das letztere wird gewonnen, wenn man den Steinkohlentheer destillirt und den hierbei zuerst übergehenden leichten, auf Wasser schwimmenden Theil auffängt. Das leichte Steinkohlentheeröl wird dann abermals destillirt und derjenige Theil, welcher von 80 bis 110° C. überdestillirt als Benzin betrachtet und durch Behandeln mit Aetzlauge und Schwefelsäure gereinigt. Den schwereren flüchtigen Theil des leichten Theeröles von 110 bis 170° C. benutzt man gewöhnlich zur Darstellung des sogenannten Brönner'schen Fleckwassers. Uebrigens kommen unter dem Namen Benzin auch die flüchtigsten Producte aus dem Braunkohlentheer, Torftheer, Harztheer, amerikanischem Erdöl u. s. w. im Handel vor, doch kann man nur aus dem Steinkohlenbenzin Anilin bereiten. In Anbetracht des letztgedachten Momentes mögen andere Bereitungsmethoden des Benzins, deren es verschiedene giebt, unberücksichtigt bleiben.

Das Benzin, bestehend aus $C_{12}H_6$, stellt sich bei gewöhnlicher Temperatur als eine in reinem Zustande beinahe farblose, dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, welche bei 80 bis 85° siedet, bei 0° kry- stallisirt, einen durchdringenden Geruch hat, auf der Zunge das Gefühl von Wärme erzeugt. Ausserdem löst sich dasselbe nicht im Wasser, sondern schwimmt auf letzterem und theilt demselben Geruch mit; dagegen vermischt es sich leicht mit Alkohol, ätherischen und fetten Oelen, löst Harze auf, namentlich auch Kautschuk und Gutta-Percha, ebenso wie Jod und Brom, sehr wenig aber Phosphor, Schwefel u. s. w. Endlich entzündet sich dasselbe leicht und brennt, besonders bei Zusatz von Wein- geist, mit heller Flamme.

Anlangend das Verhalten des Benzins gegen den thierischen Organismus, so ist bald nach der Entdeckung dieses Stoffes durch Faraday im Jahre 1825, bereits von Milne Edwards festgestellt worden, dass der Dunst desselben tödtlich einwirke auf Insecten. In Folge dessen wurde das Benzin nicht blos von Entomologen zu dem fraglichen Zwecke benutzt, sondern es kam später auch das Bestreichen der Meubeln und Kleider mit demselben, als Mittel gegen Motten und Schaben in Gebrauch, nicht minder hat der gedachte Körper Verwendung gefunden auf Seiten der Landwirths zur Tödtung des Kornwurms. Hierzu besprengt man das Getreide mit Benzol und deckt Laken über die Haufen, damit die Produkte der Verdunstung nicht zu schnell entweichen. Nach Doyère soll ein Loth Benzin ausreichen für 12 Kubikfuss Getreide.

Diese Erfahrungen veranlassten Reynal*) in der Thierarzneischule zu Alfort, das gedachte Mittel gegen Parasiten auf der äussern Haut der Hausthiere, namentlich gegen Läusesucht, zu verwenden und zeigte sich selbiges hierbei wirksamer als Tabacksabkochung, Mercurialsalbe und andere zu gleichem Zwecke früher angewendete Mittel, hatte auch vor letzteren noch den Vorzug leichter Anwendung.

Diese Erfolge der Veterinär-Heilkunde gab auf Lamberts Empfehlung**) wiederum Veranlassung, das Benzin auch bei Menschen gegen Phthiriasis und Krätze in Gebrauch zu ziehen. ***)

Ausserdem machte Reynal noch Versuche, durch welche er die Wirkung des Benzins auf den thierischen Organismus theils in flüssiger Form und gleichzeitig in Dampfform, theils durch innerliche Verabreichung erprobte. Er constatirte bei allen Methoden die entschieden giftige Wirkung selbst bei grösseren Thieren, wie Kaninchen und Hunden. Später (1861) vervollständigte Rey diese Erfahrungen durch Experimente gleichfalls an grösseren Thieren, namentlich an Pferden, freilich unter Anwendung nicht unbedeutender, fortgesetzter Dosen. Unter anderen fand derselbe hierbei, dass nach dem Gebrauche von Benzin mit dem Miste Bremsenlarven abgingen, auch

*) Recueil de medecine veterinaire 1854 p. 258.

**) Bulletin de Therapie 1855. 30. Mars.

***) Wien. Wochensch. 1855 No. 25 u. Jahresb. üb. d. Med.-Wesen in Frankfurt a. M. 1857.

erzielte er günstige Erfolge bei Eingeweidewürmern. So gingen bei einem Pferde nach einer Dose von 100 Grammes 80 todte Spulwürmer ab, bei zwei Pferden nach 40 bis 60 Grammes zahlreiche Exemplare von *Taenia serrata*.

Die letztgedachte wichtige Entdeckung hat ganz neuerdings Prof. Mosler in Giessen angeregt zu einer Reihe ebenso interessanter, als höchst wissenschaftlicher Versuche über die Einwirkungen des Benzins auf Eingeweidewürmer, namentlich auf die Trichinen, welche in dessen neuestem Werke*) veröffentlicht sind. Die betreffenden Experimente erstrecken sich auf den Nachweis der Einwirkung des Benzins theils auf den thierischen Organismus überhaupt, theils auf trichinisirte Thiere sowie trichinenhaltiges Fleisch, theils auf die Dosen, welche bei innerem Gebrauche des Mittels ohne erheblichen Nachtheil dem menschlichen Körper zugeführt werden können. Nach dem Ergebnisse dieser Forschungen darf man sich schon jetzt für berechtigt halten zu der Annahme, es sei sehr wahrscheinlich, dass das Benzin für ein Mittel zu erachten, durch dessen Anwendung es vielleicht gelingen dürfte, die Darmtrichinen zu tödten oder wenigstens ihre Anzahl zu beschränken und auf diese Weise das massenhafte Einwandern von Embryonen zu verhindern. Mosler hatte freilich bis jetzt keine Gelegenheit, die Richtigkeit dieser Ansicht durch Behandlung von Trichinenkrankheit beim Menschen zu erproben, auch ist bis jetzt nicht bekannt, dass auf dessen jedenfalls wissenschaftlich be-

*) Helminthologische Studien und Beobachtungen, p. 57 (Berlin 1864).

gründete Empfehlung das Benzin gegen die gedachte Krankheit in Anwendung gekommen ist. Abgesehen hiervon darf man das fragliche Mittel als ein Specificum gegen Trichinenkrankheit beim Menschen auch deshalb dormalen noch nicht ansehen, da noch festgestellt werden muss, ob der durch die fragliche Krankheit fieberhafte Mensch das genannte Mittel in solcher Menge verträgt, welche nach den vorliegenden Versuchen an Thieren einen deletären Einfluss auf die Trichinen auszuüben verspricht. Vorläufig giebt Mosler an, dass 1 bis 2 Drachmen im Tage, zweistündlich 10 Tropfen in Gelatin-Kapseln, von einem erwachsenen Menschen vertragen würden.

Wenn übrigens bei Gelegenheit der vorstehenden mehrfachen toxikologischen Prüfungen von verschiedenen Autoren wiederholt geltend gemacht worden ist, dass das Benzin äusserlich in Dunstform, ebenso auch innerlich Erscheinungen von Anästhesie selbst bei grösseren Thieren zu veranlassen pflege, so darf man sich nicht wundern, dass die Engländer Snow, Nunnely und Simpson dasselbe als Mittel benutzten, um letztere hervorzurufen. Es machte sich nach der betreffenden Anwendung des Benzins convulsivisches Zittern, Muskelzucken, heftige Konvulsionen, Athemnoth, starkes unerträgliches Rauschen im Kopfe bemerkbar. Dieser Wahrnehmung widerspricht auch eine Mittheilung Perrin's nicht,*) der einen Fall von Vergiftung bei einem Menschen beobachtete, die durch Verschlucken einer Quantität von Benzin entstanden war und

*) l'Union médicale 1861. 6.

einen rauschartigen Zustand mit nachfolgendem Schlaf bedingte.

Es ist nun zwar keineswegs in Abrede zu stellen, dass das Benzin in Dunstform auf Insecten, Vögel und kleine Vierfüssler tödtlich, auf grössere Thiere und Menschen nach Art der anästhetischen Mittel einwirken kann, dessenungeachtet aber gehört für letztere jedenfalls eine verhältnissmässig bedeutende Menge dazu, um den gedachten Erfolg zu erzielen.

In einer hiesigen Anilinfabrik ist wenigstens die Wahrnehmung gemacht worden, dass Arbeiter, welche stundenlang der Einwirkung von in grosser Menge entwickelten Benzindämpfen ausgesetzt waren, durchaus keine gesundheitlichen Störungen an sich wahrnahmen. Wiederholt habe ich selbst Benzin absichtlich eingeathmet, ohne hiervon, abgesehen von leichtem Uebelsein, wahrscheinlich bedingt durch den Geruch, erheblich belästigt zu werden.

Endlich möchte ich nicht unbemerkt lassen, dass die neuerdings geltend gemachte Ansicht, beim Tode in Folge der Einwirkung von Leuchtgas spiele das Benzin eine wichtige Rolle, nicht richtig sei, insofern von letzterem nur eine sehr geringe Menge sich im Leuchtgase vorfindet.

II.

Nitrobenzin.

Ein näheres Eingehen auf die Eigenschaften dieses Körpers sowie namentlich auf das Verhalten desselben in toxikologischer Beziehung rechtfertigt sich dadurch, dass derselbe als Mittel dient das Anilin darzustellen.

Das Nitrobenzin, auch Nitrobenzol, Mirbanöl, künstliches Bittermandelöl genannt, bestehend aus $C_{12}H_5NO_4$, wurde im Jahre 1834 zuerst von Mitscherlich dargestellt durch Eintragen kleiner Portionen Benzin in rauchende Salpetersäure und Waschen des erhaltenen Productes mit Wasser. Die fabrikmässige Bearbeitung desselben im Grossen Behufs Darstellung des Anilins und der Anilinfarben, beruht der Hauptsache nach auch jetzt noch auf derselben Methode. Dabei entwickeln sich sehr bedeutende Mengen von salpetriger Säure, deren Dämpfe für die Arbeiter höchst gefährlich werden können.

Das Nitrobenzol ist eine hellgelbe Flüssigkeit von fast ölartiger Konsistenz, krystallisirt bei 3° in Nadeln, besitzt bei 15° ein specifisches Gewicht von 1,209, siedet bei 213° . Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, hat einen brennenden unangenehmen Geschmack, zeichnet sich aber namentlich aus durch einen stechenden Geruch, welcher an Bittermandelöl erinnert und dem des letzteren so ähnlich ist, dass nach Boley selbst geübte Kenner das Nitrobenzin mit letzterem verwechseln können. Diese Bemerkung kann sich jedoch

nicht auf den aus Benzin und Salpetersäure dargestellten Körper beziehen, den man zur Anilinfabrikation benutzt, insofern diesem, abgesehen von dem Geruche nach bittern Mandeln, ein sehr unangenehmer widerlicher Geruch beiwohnt.

Die gedachte Aehnlichkeit mit dem Bittermandelöl hat nun Veranlassung gegeben, als Surrogat des letzteren das Mirbanöl für kosmetische Zwecke, namentlich zum Parfümiren von Seifen, Pomaden und andern Schönheitsmitteln in grossen Massen zu fabriciren und zu benutzen. Vom medicinalpolizeilichen Standpunkte aus noch wichtiger ist aber die Verwendung desselben als Ersatz für Mandeln zu Bäckereien, welche nach verschiedenen Handbüchern der Toxikologie namentlich in Frankreich häufig sein soll. Diese Behauptung habe ich zeither nicht ohne Misstrauen betrachtet, da das Mirbanöl zwar den Geruch nach bittern Mandeln besitzt, aber nicht den Geschmack derselben. Durch Versuche habe ich mich indessen überzeugt, dass Backwerk, welchem Mirbanöl zugesetzt wird, allerdings einen den bittern Mandeln ähnlichen Geschmack erhält, gleichzeitig aber auch sehr stark an den unangenehmen widerlichen Geschmack erinnert, den das Mirbanöl hervorbringt. Letzterer machte sich selbst bei Zusatz von ganz kleinen Mengen bemerkbar. Soll übrigens der fragliche Körper zu gedachtem Zwecke verwendet werden, so kann man hierzu das gewöhnlich im Handel vorkommende Nitrobenzin nicht verwerthen, man könnte höchstens ein sehr sorgfältig dargestelltes, wiederholt gereinigtes Präparat gebrauchen und in ganz kleinen Dosen verwenden.

Die medicinalpolizeiliche Berücksichtigung des Mirbanöles erscheint übrigens desshalb geboten, weil demselben giftige Einwirkung auf den menschlichen Organismus nicht ganz abzusprechen ist. Man darf dies annehmen auf Grund der, wenn auch nicht zahlreichen Versuche, welche hierüber bis jetzt vorliegen.

Casper*) goss einem Kaninchen von einer Unze zuerst zwei Drachmen ein. Es stellte sich nicht die geringste Veränderung weder in den Pupillen, noch am Habitus des Thieres ein. Ganz gleich war das Verhalten nach Ingestion von weitem zwei und abermaligen zwei Drachmen. Nach einer Viertelstunde wurde der Rest eingebracht. Nach anderthalb Minute stürzte das Thier auf seine linke Seite nieder, die Pupillen erweiterten sich, Schwanz und Extremitäten geriethen in convulsivische Bewegungen, nach einer Minute trat der Tod ein. Hoppe**) brachte in den Magen eines mittelgrossen Hundes 20 Cub.-Cent. Nitrobenzin. Nach einigen Stunden trat Trägheit ein, nach 12 Stunden wurde der Hund in tiefem Sopor mit langsamer Respiration und kühler Haut gefunden; derselbe wurde durch den Nackenstich getödtet, ohne dass Convulsionen eintraten. Aehnliche Resultate erzielte bei seinen Versuchen Bacchetti, Hasselt-Husemann***) sagt, dass Hunde durch 20 Cub.-Cent. Dampf sogar betäubt wurden und nach Tailor †) tödtete eine Drachme innerlich

*) Vierteljahrschr. für gerichtl. Mediz. Bd. XVI. p. 3.

**) Vierteljahrschr. ibid. p. 5.

***) Handb. der Toxikologie p. 742. 1862.

†) Die Gifte. Ausg. von Seydeler. Bd. III. p. 179. 1863.

ein Kaninchen fast augenblicklich; bei einem anderen Versuche machte eine halbe Drachme mit zwei Drachmen Wasser eine Katze für mehrere Minuten unempfindlich, mehrere Stunden nachher floss ihr zäher Schleim aus der Nase, sie verweigerte die Nahrung und starb nach 24 Stunden.

Wenn sich nun Casper veranlasst findet zu der Annahme, dass das Nitrobenzin auch bei Menschen gifttödtliche Eigenschaften bewirken könne, obgleich über die dazu erforderliche Dosis etwas Sicheres dermalen nicht zu bestimmen, ja dass bei den Eigenschaften des gedachten Präparates nicht blos die Möglichkeit eines absichtlichen Selbstmordes, sondern auch die einer durch fremde Schuld bewirkten Vergiftung nicht in Abrede zu stellen sei, so haben dessen im Vorstehenden erwähnte Versuche noch ein Ergebniss geliefert, welches mit Nutzen verwerthet werden kann in dem Falle, wenn bei einer Leichenöffnung der Geruch von bittern Mandeln sich bemerkbar macht und wenn es hierbei zweifelhaft, ob derselbe bedingt ist durch Blausäure oder herrührt von Nitrobenzol. Hoppe fand nämlich, dass das bei seinem Versuche aus der Subclavia gelassene arterielle braunroth gefärbte Blut, ebenso der Harn und die Galle intensiven Bittermandel-Geruch bemerken liessen und dass derselbe am Blute noch mehrere Tage ungemein stark sich zeigte. Auch Casper bestätigt diesen Befund mit dem Bemerken, dass der fragliche durchdringende Geruch selbst nach 14 Tagen sich nur wenig verloren hatte.

Dieses lange Haften des fraglichen Geruches an den

Gewebe erklärt sich übrigens hinreichend durch die dem Nitrobenzin eigenthümliche geringe Flüchtigkeit. Schon auf der äussern Haut haftet der Geruch desselben so fest, dass man ihn selbst mit Seife nicht sofort beseitigen kann. Da nun aber die Blausäure die fragliche Eigenschaft nicht besitzt und in Folge dessen bei Sectionen, nach dem Tode bewirkt durch Blausäure, der specifische Bittermandelgeruch nach drei oder vier Tagen gewöhnlich nicht bemerkbar ist, so rath Casper in zweifelhaften Fällen, wenn die Umstände an Nitrobenzin, nicht an Blausäure denken lassen, die geöffnete Leiche noch einige Tage liegen zu lassen, um zu prüfen, ob der gedachte Geruch sich so lange wahrnehmbar erhält oder nicht. Hiergegen hat freilich Krahmer, dessen Versuche Hasselt-Husemann*) erwähnt, geltend gemacht, dass eine fractionirte Destillation des zu prüfenden Gemenges aus einem Chlorecalciumbade bei 220° sicherer zur Diagnose führen werde und dass das Nitrobenzin, zersetzlichen organischen Substanzen beigemischt, früher seinen Geruch einbüsse als Blausäure und Bittermandelöl.

Von directen Vergiftungen durch Mirbanöl sind mir nur drei Fälle bekannt geworden. Zwei derselben erwähnt der Engländer Lethely**), freilich ohne specielle Schilderung der krankhaften Erscheinungen nur in Bezug auf den chemischen Nachweis des Mirbanöles im Körper, und stellt dabei die indessen nicht ganz erwiesene Behauptung auf, dass dasselbe in letzterem sich in Anilin verwandele.

*) l. c. p. 723.

**) Chem. Centralbl. 1862 p. 877.

Als ein dritter Fall kann die Mittheilung von Streeter^{*)} angesehen werden, dass ein Kind, welches nach Nitrobenzin riechenden weissen Sago gegessen hatte, an Vergiftungssymptomen litt.

Aus vorstehenden Bemerkungen dürfte nun zu entnehmen sein, dass auch dem Nitrobenzin eine nachtheilige Einwirkung auf den thierischen Organismus nicht abzusprechen ist, dennoch aber ist der fragliche Körper für weniger giftig zu erachten, als das Benzin. Uebrigens sind die Quantitäten des Nitrobenzins, mit welchen bis jetzt experimentirt wurde, als ziemlich grosse zu bezeichnen.

III.

Das Anilin.

Die dermalen vorzugsweise übliche Methode, das Anilin Behufs Farbenbereitung im Grossen darzustellen, sowie die hauptsächlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften desselben sind in der Einleitung bereits geschildert worden. Es erübrigt daher nur, der toxikologischen Beziehungen desselben zu gedenken.

Ueber die Einwirkung des Anilins auf den Körper war zeither wenig und theilweise Widersprechendes bekannt. Wöhler und Frerichs gaben an,^{**)} dass es nicht

^{*)} Med. Times and Gaz. Decbr. 16. 1854 p. 625.

^{**)} Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. 44 S. 343.

giftig wirke und im Urin nicht wiedergefunden wurde. Hofmann^{*)} führte an: das Anilin scheint nicht absolut giftig, aber von schädlicher Wirkung auf den Organismus zu sein. Ein halbes Gramm mit der dreifachen Menge Wasser einem Kaninchen in den Schlund gespritzt, erregte heftige klonische Krämpfe, von denen sich das Thier nach Verlauf von 24 Stunden noch nicht wieder erholt hatte. Im Harne eines Hundes, welcher Anilin erhalten hatte, liess es sich nicht nachweisen. In das Auge gestrichen, bewirkte das Anilin keine Erweiterung der Pupille. Runge endlich bemerkt, dass Blutegel durch Einsenken in Wasser, welches mit Anilin vermischt worden war, getödtet wurden.

Mehr Licht verbreitete eine von Schuchardt^{**)} im Jahre 1861 an Fröschen und Kaninchen vorgenommene Reihe von Untersuchungen. Das hierzu verwendete Anilin von bester Qualität war klar, durchsichtig und von portweinartiger Farbe. Seitdem ist als erwiesen anzusehen, dass das Anilin nachtheilig auf den thierischen Organismus einzuwirken und in grösseren Gaben selbst den Tod herbeizuführen vermag und muss man dasselbe bedeutend giftiger erachten, als das Nitrobenzin sowie das Benzin. Ein Frosch, welcher in ein 500 Grammen Wasser, versetzt mit 10 Tropfen Anilin, enthaltendes Gefäss eingesetzt worden war, lag nach zwei Stunden am Boden, bewegte sich nur

^{*)} Wörterb. der Chemie v. Liebig, Poggendorf und Wöhler. Suppl.-Bd. 1850 S. 239.

^{**)} Virchow's Archiv. Bd. XX p. 446.

auf Berührung und war eine halbe Stunde später todt. Die eine Viertelstunde darauf ausgeführte Section zeigte das Herz noch eine halbe Stunde pulsirend; die hintern Extremitäten zuckten auf entsprechende Reizung der Nerven noch etwa eine Viertelstunde lang. Bei einem zweiten Versuche starb ein Frosch, welchem acht Tropfen Anilin in den Mund eingetröpfelt worden waren, nach fünfzehn Minuten unter tetanischen Zuckungen und ein anderer, welchem drei Tropfen in eine Rückenwunde applicirt worden waren, nach zwei Stunden. In letzterem Falle machten sich gleichfalls Zuckungen, namentlich in den hintern Extremitäten, bemerkbar, kurz vor dem Tode zeigte sich das Thier vollständig unempfindlich gegen äussere Reize, die hintern Extremitäten hingen bei dem Herausnehmen aus dem Gefässe ganz schlaff herab und baumelten bei Bewegung hin und her. Fast gleiche Wahrnehmungen wurden gemacht bei einem vierten Versuche mit einem sehr kleinen, nur etwa bis zur halben Länge ausgewachsenem Frosche. Bei noch zwei anderen Experimenten kamen Kaninchen zur Verwendung, im ersteren ein solches von zehn Wochen. Dasselbe erhielt 16 Tropfen in die Rachenhöhle eingetröpfelt und erholte sich wieder vier Stunden nachher, nachdem es fast unausgesetzt mehr oder weniger anhaltende Zuckungen des ganzen Körpers hatte bemerken lassen. Noch leichter ertrug ein grösseres Kaninchen die Beibringung von 25 Tropfen, während später das kleinere nach 50 Tropfen in $6\frac{1}{4}$ Stunde, das grössere nach 100 Tropfen in 4 Stunden starb. Bei den letztgedachten Versuchen fand auch die Einwirkung auf die Tempe-

ratur des Körpers, sowie auf die Respiration und den Herzschlag Berücksichtigung.

Diese Experimente Schuchardts gestatten aber, abgesehen von der bereits gedachten giftigen Einwirkung des Anilins im Allgemeinen, noch folgende Annahmen: Bei allen Thieren traten bald nach Darreichung des Anilin heftige klonische, zum Theil auch tonische Krämpfe ein, welche bis fast zum Tode ununterbrochen fortdauerten. In gleicher Weise, wenn auch erst nach längerer Zeit entschieden auftretend, zeigte sich eine Verminderung der Sensibilität, welche von den unteren Extremitäten ausging und nach oben sich ausbreitete und welche in den hinteren Partien des Körpers ihren höchsten Grad, den der vollständigsten Unempfindlichkeit, zuerst erreichte. Ebenso beständig wurde eine Veränderung der Körpertemperatur beobachtet, welche in den tödtlich verlaufenen Fällen continuirlich abnahm und bis zum Tode hin einen sehr bedeutenden Grad erreichte, aber auch bei denen, welche nur in geringerem Maasse der Einwirkung des Anilins ausgesetzt waren, mehrere Grade des achtzigtheiligen Thermometers betrug. Dagegen liess sich nach den angeführten Experimenten an Kaninchen der Einfluss des Anilins auf die Respiration und die Herzthätigkeit unter bestimmte Gesichtspunkte nicht bringen. Abgesehen hiervon war in Beziehung auf die Pupille eine markirte Einwirkung nicht zu bemerken. Dagegen zeigte sich am Orte der Application, z. B. an einer Rückenwunde, im Magen, auf dem hintern Theile der Zunge, in der Conjunction des

Auges Reizungserscheinungen, als Folge der directen Einwirkung des Anilins.

Nach Fraser*) hat auch Letheby an Hunden und Kaninchen experimentirt, bei denen das Anilin die Hirnfunctionen suspendirte, die des Rückenmarkes dagegen in hohem Grade steigerte. Verschwinden der Empfindung, der willkürlichen Muskelbewegung nebst klonischen Krämpfen machten sich vorzugsweise bemerkbar.

Aehnliche Versuche Behufs Feststellung der giftigen Eigenschaften des Anilins habe ich selbst vorgenommen und zwar mit einem Anilin bester Qualität, wie solches zur Darstellung der Farben benutzt wird. Dasselbe hatte eine dem Portwein ähnliche Färbung und einen scharfen, widerwärtigen bituminösen Geruch. Als Resultat der betreffenden Experimente erlaube ich mir Folgendes hervorzuheben:

Erster Versuch. — Ein gläsernes Gefäss wurde gefüllt mit vier Kannen Wasser Dresdener Maass und vier Scrupel Anilin eingegossen. Durch längeres Umrühren mit einem Glasstäbchen wurde das Anilin mit dem Wasser vermischt und hierauf zwei gegen fünf Zoll lange Fische eingesetzt. Mehrere Minuten lang bewegten sie sich anfänglich mit grösster Lebhaftigkeit unter deutlich wahrnehmbaren Zuckungen, sehr bald liess dies aber nach, sie schwammen ruhiger, den Körper abwechselnd bald schräg gerichtet, bald mit dem Bauche nach der Oberfläche des Gefässes

*) Med. Times and Gaz. March 1862.

gewendet und starben der eine nach 20, der andere nach 25 Minuten.

Zweiter Versuch. — In dasselbe Gefäss mit derselben Füllung, wie beim ersten Versuche, wurde ein sehr grosser Frosch gebracht. Er machte sofort sehr lebhaft Bewegungen, schon nach einer halben Stunde liessen dieselben aber nach. Das Thier streckte die hinteren Extremitäten von sich, dieselben beurkundeten bei Reizungen mit einer Nadel geringere Sensibilität, als der ganze übrige Körper. Eine Viertelstunde später aus dem Gefäss herausgenommen und zum Hüpfen auf dem Boden veranlasst, versagte letzteres, trotz aller Anstrengung des Thieres. Wieder in das Wasser gebracht, lag der Frosch unbeweglich im Gefäss, auf den Rücken gelegt, vermochte er nicht sich zu wenden, der Mangel an Sensibilität nahm zu und verbreitete sich auch auf die Vorderfüsse, den Kopf und die Rückengegend. Zwei und eine halbe Stunde nach Beginn des Versuches trat der Tod ein.

Dritter Versuch. — Ein Hund von mittlerer Grösse, gegen vier Jahr alt, erhielt zwei Drachmen Anilin. Nach ungefähr fünfzehn Minuten zeigte sich am Maule feinblasiger Schaum, das Thier wurde ängstlich, verkroch sich unter Winseln in die Ecke des Stalles. Bald darauf machte sich zeitweilig, jedoch in geringem Grade, Zittern am ganzen Körper bemerkbar; das Thier sass vorzugsweise. Es erfolgten hierauf den elektrischen Erscheinungen ähnliche Zuckungen, an welche sich allgemeine klonische Krämpfe

leichterer Art anschlossen. Respiration und Puls wurden beschleunigt und stiegen erstere von 18 auf 29, letzterer von 70 auf 100. Zum Gehen angeregt, zeigte sich das Thier unsicher auf den Hinterfüssen, die Sensibilität war in den letzteren vermindert. Anderthalbe Stunde nach dem Nehmen des Anilin wurde in reichlicher Menge zäher, weiss gefärbter, feinblasiger Schleim ausgebrochen und bald nachher stellten sich mehrere leimartige Kothausleerungen ein. Die krampfhaften Erscheinungen liessen allmählig nach und nach ungefähr vier Stunden war das Thier wieder ganz munter. Der Versuch, nach dem Erbrechen eine abermalige gleiche Dosis beizubringen, missglückte in Folge des festen Zusammenziehens der Kinnladen.

Vierter Versuch. — Einem etwas über ein Jahr alten mittelgrossem Hunde von sehr lebhaftem Temperamente wurden zwei reichliche Drachmen Anilin eingeflösst. Nach einer halben Stunde machte sich starkes Würgen bemerkbar, unmittelbar nachher zeigte sich mehrere Minuten andauerndes Zittern des ganzen Körpers, welchem klonische Krämpfe folgten, die immer intensiver und anhaltender wurden; die Athembewegungen waren stark beschleunigt, in der Minute 30, der Puls sehr frequent und unregelmässig, 115 bis 120. In einer von den krampfhaften Zuckungen etwas freien Pause auf die Seite gelegt, vermochte das Thier trotz aller Anstrengung sich nicht zu wenden, zum Stehen veranlasst, sank es kraftlos zu Boden. Die Sensibilität war wesentlich vermindert, besonders zuerst an den

hinteren Extremitäten und erschien später beinahe vollständig erloschen. Zwei Stunden nach dem Eingeben verminderten sich die Krampferscheinungen, die Respiration wurde langsamer und schwächer, der Puls unregelmässig und gegen Ende der dritten Stunde nach Beginn des Experimentes erfolgte unter anhaltenden, wenngleich immer schwächer werdenden Zuckungen, der Tod.

Die neun Stunden später vorgenommene Section lieferte folgendes Ergebniss: Die Schleimhaut der Mund- und Rachenhöhle sowie des Oesophagus erschien leicht geröthet und mit einer dünnen Schicht graugelblichen Schleimes überzogen. Der Magen enthielt gegen drei Unzen durchsichtigen, weinhefenartig gefärbten Schleim, durchsetzt mit weiss-gelblichen Flecken. Die innere Magenwand war überzogen mit zähem, festhaftendem Schleime, am Fundus machten sich zahlreiche rothe, streifenartige Flecke bemerkbar. Einen ähnlichen Befund, mit Ausnahme der letzteren, lieferte auch der Zwölffingerdarm, sowie der Anfang des Dünndarmes. Die Lungen waren blutleer, schlaff, ödematös; die Luftröhre und Bronchien blass, überzogen mit graugelblichem Schleime; das Herz zusammengezogen, in beiden Hälften stark erfüllt mit Blutgerinnseln; Leber und Milz schlaff, wenig Blut enthaltend; die weiche Hirnhaut leicht getrübt, das Gehirn etwas wässerig durchfeuchtet, blutleer. Gleiche Beschaffenheit zeigten das verlängerte Mark und das Rückenmark. Die Harnblase war stark erfüllt mit hellem, dunkelgelb gefärbten Urin. Letzterer roch nicht nach Anilin, auch war selbiger durch wässerige Chlorkalk-

lösung nicht nachzuweisen. Dagegen haftete der Geruch nach Anilin sehr stark am Magen und Zwölffingerdarme, demnächst an der Luftröhre und den Lungen, während er sich nicht bemerkbar machte in der Leber, der Milz, den Nieren und im Gehirn.

Fünfter Versuch. — Ein wenigstens fünfzehn Jahr altes marastisches Pferd erhielt reichlich zwei Unzen Anilin. Eine halbe Stunde später trat nach vorausgegangenem starken Schütteln des Kopfes Speicheln ein und die Absonderung eines zähen, dicken, stark nach Anilin riechenden, mit gelblichen Flecken durchsetzten Schleimes. Von da an blieb das Thier, den Kopf steif nach vorn und in die Höhe gerichtet, so zu sagen regungslos stehen. Zwei Stunden nach dem begonnenen Versuche traten zeitweilig Zuckungen durch den ganzen Körper ein, welche später vorzugsweise in den Hinterbeinen sich geltend machten, in deren oberer Hälfte begannen und den Charakter klonischer Krämpfe an sich trugen. Es machten sich bei Reizungen mit einer Nadel und mit der Spitze eines Messers Verminderung der Sensibilität deutlich bemerkbar. Bei dem Versuche, das Pferd zum Gehen zu bringen, schwankte es mit den Hinterfüßen, setzte dieselben kreuzweis übereinander; es stürzte bei späterer Wiederholung des Versuches nach hinten zusammen. Auch in diesem Falle war und zwar einige Zeit nach dem Beginne der Zuckungen, vermehrtes Athmen (20) sowie beschleunigter Puls (75) nicht zu verkennen.

Nach den Experimenten Schuchardt's sowie nach den von mir gewonnenen Resultaten unterliegt es wohl keinem

Zweifel, dass das Anilin unter die starken Gifte zu rechnen ist und zwar zu der Klasse derjenigen gehört, welche ihre Wirkung in den Centralorganen des Nervensystemes, namentlich im Rückenmarke, entfalten. Für diese Annahme spricht das Auftreten der den elektrischen Erschütterungen ähnlichen Muskelzuckungen, die krampfartigen Erscheinungen klonischer Art, die constant wahrgenommene verminderte Sensibilität, der Lähmungszustand der Extremitäten, besonders der hinteren, die Beschleunigung der Respiration und der Herzthätigkeit, welche Erscheinungen mehr oder weniger stark ausgesprochen bei allen Versuchen sich bemerkbar machten. Die Beschleunigung des Athmens und des Pulses scheint vorzugsweise auf Kosten der klonischen Krämpfe gebracht werden zu müssen, insofern an letzteren die beim Respirationsacte thätigen Muskeln beträchtlichen Antheil nahmen. Abgesehen hiervon bringt das Anilin an denjenigen Theilen, mit denen es in Berührung kommt, Reizungszustände verschiedener Art hervor. Hierfür sprechen theils die Erfahrungen, welche Schuchardt gemacht, theils die von mir bei dem dritten, vierten und fünften Versuche beobachtete Absonderung von Schleim durch die Mundhöhle, sowie der Befund über die Section des Thieres, welches zu dem vierten Versuche benutzt wurde. Endlich darf man nach der dermaligen Sachlage auch annehmen, dass die Ausscheidung des Anilin nicht durch den Urin, sondern durch die Athmungswerkzeuge vor sich zu gehen scheint.

Uebrigens sind bis jetzt nur wenige Fälle von Vergiftung durch Anilin beobachtet worden und zwar nur

solche, welche keinen tödtlichen Verlauf nahmen. Knagges^{*)} theilt einen solchen mit, welcher einen Mann betraf, der beim Abladen von mit Anilin gefüllten Fässern ein solches zerbrach und ohne etwas in den Mund zu bekommen, davon über und über beschüttet wurde. Indem er, um den Unfall zu verbergen, alles Anilin wegwischen wollte, brach ein heftiger Schweiss aus, während Patient sich schwach und schwindlig im Kopfe fühlte. Am Abend desselben Tages war das Gesicht blass und der ganze Körper von livider, bleigrauer Farbe; Lippe, Zahnfleisch, Zunge und Augen blassbläulich, leichenartig; ausserdem zeigte sich grosse Athemnoth, das Bewusstsein war nicht gestört, auch Convulsionen nicht zu bemerken; der anfänglich kleine, unregelmässige Puls wurde unter dem Gebrauche von Branntwein, kalten Begiessungen, Senfteigen und Riechen an Aetzammoniak nach und nach voller und regelmässig. Die Senfteige, obgleich ziemlich viel Schmerzen verursachend, hatten keine Röthung der Haut bewirkt.

Die Mittheilung eines ähnlichen Falles verdanken wir Makenzie.^{**)} Ein Knabe von 18 Jahren wurde in halber Bewusstlosigkeit nach dem London Hospital gebracht, Körper und Kleider rochen stark nach Benzin. Er hatte in einer Anilinfabrik gearbeitet und war dort in dem

^{*)} Medic. Times and Gaz. Juni 7 1862. — Schmidt's Jahrbch. Bd. CXV. p. 292.

^{**)} Med. Times and Gaz. March 8. 1862. — Schmidt's Jahrbch. Bd. CXIV. p. 300.

erwähnten Zustande in einem Fasse gefunden worden, welches er auszuwaschen im Begriff stand. Die Oberfläche des Körpers war kalt und blass, Lippen, Nasenschleimhaut, Gesicht und Nägel hatten eine bläulich-rothe Färbung, Puls langsam, kaum fühlbar; vor der Aufnahme war mehrmals Erbrechen erfolgt, Patient klagte über Kopfschmerz und Schwindel. Am folgenden Tage, nach einem Bade, sowie nach Campher mit Aether, etwas Brantwein mit Wasser klagte Patient über grosse Schwäche, war noch bläulich-roth, der Athem roch stark nach Anilin. Diese Symptome liessen allmählig nach, und nach wenigen Tagen erfolgte Heilung. — Gleichzeitig gedenkt Makenzie eines von Fletcher beobachteten Falles, in welchem verschlucktes Anilin Erscheinungen von Trunkenheit bemerken liess, denen jedoch weder Erbrechen noch Convulsionen vorausgingen. Es ist nicht gelungen, Näheres über diesen Fall aufzufinden.

Mit den Erscheinungen von Intoxication, welche sich in den eben mitgetheilten Fällen bemerkbar machten, stimmen auch Wahrnehmungen überein, welche man über die Einwirkung des Anilins in einer hiesigen Fabrik zu machen Gelegenheit hatte. So lange man nämlich aus dem Anilin das Anilinroth in offenen Kesseln bereitete, liessen die mit dem Umrühren beschäftigten Arbeiter, wenn sie einige Stunden hintereinander thätig gewesen waren, todtenähnliche bläuliche Färbung des Gesichtes, blaugrau gefärbte Lippen, blasse Beschaffenheit des Zahnfleisches, leichte Anwandlung von Kälte, Kopfschmerz und Schwindel bemerken, namentlich aber klagten sie über

eine höchst peinliche lähmungsartige Schwäche in den Unterschenkeln, besonders in den Kniegelenken.

Endlich ist des Umstandes zu gedenken, dass durch Anilin das Eiweiss gerinnt, eine Eigenschaft, welche an und für sich darauf hinweist, dass dasselbe auf die Gewebe des thierischen Organismus giftig einzuwirken vermag und welche zugleich die früher erwähnten Reizungserscheinungen als Folge der directen Einwirkung des Anilins zu erklären geeignet ist. Letzteres besitzt übrigens die gedachte Eigenschaft in nicht geringem Grade. Ich fand, dass eine Drachme Anilin vier Drachmen Eiweiss zum Gerinnen brachte, während dagegen weder das Benzin noch das Nitrobenzin ein gleiches Verhalten gegen Eiweiss bemerken liessen.

IV.

Die Anilinfarben.

Die Anilinfarben gewinnt man, wie bereits früher erwähnt wurde, vorzugsweise aus dem Anilin, welches so zu sagen den Ausgangspunkt zur Darstellung derselben bildet, nachdem vorher aus dem leichten Steinkohlentheeröl das Benzin, aus diesem wiederum durch Zusatz von Salpetersäure Mirbanöl und durch Behandlung des letzteren mit Essigsäure und Eisenfeile das Anilin gewonnen worden ist.

Die specielle Bereitung der Anilinfarben wird hie und da, selbst bis auf den heutigen Tag, als ein Geheimniss

von den betreffenden Fabrikanten noch angesehen, indessen liefert die Literatur doch Anhaltspunkte genug, um über deren Entstehung und Darstellungsweise eine genügende Einsicht sich zu verschaffen. Namentlich enthalten, abgesehen von den classischen früheren Arbeiten Hofmann's, sowie von Krieg's Monographie,*) die letzten Jahrgänge von Erdmann's Journal für praktische Chemie, des pharmaceutischen und chemischen Centralblattes, sowie des Jahresberichtes von Wagner über die Fortschritte der chemischen Technologie, eine nicht unbedeutende Anzahl von Arbeiten über das gedachte derzeitige Lieblingsthema vieler Chemiker und Technologen.

Anlangend nun die Entstehung der Anilinfarben, so ist zuerst hervorzuheben, dass die Bildung der letztern auf der Eigenthümlichkeit des Anilins beruht, durch verschiedene, namentlich oxydirend auf dasselbe einwirkende Körper in prächtig gefärbte, höchst mannigfaltige Farbstoffe übergeführt zu werden. Zu diesem Zwecke wird das Anilin mit Körpern, welche auf dasselbe eine oxydirende Wirkung ausüben, erhitzt. Agentien dieser Art sind z. B. Quecksilberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Bleisuperoxyd, Zinnchlorid, Arsensäure, Antimonsäure, salpetersaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd u. s. w. Lässt man nun die ebengedachten Körper in der erwähnten Weise auf Anilin einwirken, so entstehen je nach der Wahl der ersteren höchst verschiedenartig gefärbte Stoffe, welche nach sorgfältigem Kochen mit Was-

*) Theorie und prakt. Anwendung von Anilin. 2. Aufl. Berlin 1862.
Sonnenkalb, Anilin.

ser durch Natron oder Kochsalz aus der Abkochung gefällt werden. Der oxydirende Körper, welcher zur Verwendung gekommen, befindet sich gewöhnlich entweder in der Auflösung oder er setzt sich zu Boden. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn man sich eines Quecksilber- oder Silbersalzes bedient.

Noch ist aber zu bemerken, dass durch die Einwirkung des oxydirenden Körpers in der Mehrzahl der Fälle nach Hofmann das Anilin in eine neue Base sich verwandelt, nämlich in das sogenannte Rosalein oder Rosanilin. Diese Base ist in reinem Zustande beinahe farblos und bildet erst mit Säuren die verschiedenartig prachtvollen Stoffe. Man kann hierzu die meisten mineralischen und organischen Säuren benutzen, vorzugsweise gebraucht man aber dermalen Essigsäure, Weinsäure und Gerbsäure, Salpetersäure u. s. w. In toxikologischer Beziehung ist noch besonders geltend zu machen, dass man neuerdings zur Darstellung des so vielfache Verwendung findenden Fuchsins mit grosser Vorliebe die Arsensäure benutzt. Zwei Fabrikanten haben mir übereinstimmend mitgetheilt, dass von den Färbern und Druckern gerade die mit Arsensäure dargestellten Farben in neuerer Zeit vorzugsweise begehrt werden. Es soll dies seinen Grund darin haben, dass die Anilinfarbstoffe der gedachten Art beim Gebrauche zum Färben und Drucken von Seide, Wolle und Baumwolle durch specifisch prachtvollen Glanz sich auszeichnen, sowie dass dieselben ganz besonders ausgiebig sein sollen. So kann man z. B. unter Verwendung der gedachten Säure ein Anilinroth auf folgende

Weise bereiten: Man bringt in einen Destillir-Apparat 12 Theile trockne Arsensäure (AsO_5) und 12 Theile Wasser. Sobald die Säure in ihr Hydrat übergegangen, setzt man unter Umschütteln 12 Theile Anilin hinzu. Es entsteht hierauf ein festes Gemenge. Durch behutsames Erwärmen wird die Masse flüssig und es destillirt fast nur Wasser über. Bei einer Temperatur von 180° geht dann das Anilin in den rothen Farbstoff über.

Durch die geschilderte Einwirkung oxydirender Körper und Säuren hat man nun aus dem beinahe farblosen Anilin folgende durch ausserordentliche Mannigfaltigkeit der Nuancen sich auszeichnende Gruppen von Farbstoffen hergestellt: 1) eine oder mehrere violette Farbstoffe, welche als Anilein, Indisin, Anilinviolett, Harmalin, Violin, Purpurin, Phenamein im Handel vorkommen; 2) eine oder mehrere rothe Farbstoffe, welche die verschiedenartigsten Abstufungen von dem sattesten Carmin bis zum zartesten Rosa zeigen und als Fuchsin, Solferino, Azalein, Anilinroth, Rosein, Malvenfarbe, Magentaroth u. s. w. vielfache technische Verwendung finden; 3) einen blauen Farbstoff, Anilinblau, Pariser-Blau genannt; 4) einen braunen, aus welchem die verschiedenartigen, jetzt so beliebten Havannafarben dargestellt werden und 5) einen grünen Farbstoff, welcher erst neuerdings gewonnen worden ist. Die Anilinfarben kommen übrigens in den mannigfaltigsten Formen vor, bald in Lösung mit Wasser und Weingeist, bald als Pulver, bald in Teigform, feucht oder trocken, bald in körnig-krystallisirter Gestalt oder in fester Masse mit muschelartigem Bruche u. s. w.

Anlangend nun die Frage, ob den Anilinfarben giftige Eigenschaften beizumessen sind, so ist zuerst auf die bereits in den einleitenden Bemerkungen geltend gemachte Ansicht hier nochmals zurückzukommen, dass das Tragen der mit Anilinfarbstoffen gefärbten oder bedruckten Stoffe nachtheilig auf die Gesundheit schwerlich einwirkt. Hiermit ist aber noch nicht erwiesen, dass die gedachten Farbstoffe, wenn sie in den Körper gelangen, giftige Eigenschaften nicht entwickeln können. Ja, es hat sogar vom allgemein toxikologischen Standpunkte aus die Annahme, dass die Anilinfarben unter die Gifte zu zählen sind, so zu sagen a priori eine gewisse Berechtigung. Es braucht nur daran erinnert zu werden, dass die Anilinfarben aus dem Anilin dargestellt werden, und dass letzteres als ein sehr giftiger Körper ohne Zweifel angesehen werden muss. Es lehrt nun aber die Erfahrung, dass Stoffe, welche aus einem Gifte dargestellt werden, nicht selten in gleicher oder ähnlicher Weise einwirken, wie das letztere. Hiergegen ist freilich einzuhalten, dass das Anilin in den Anilinfarbstoffen gar nicht mehr vorhanden ist, insofern dasselbe durch die Einwirkung oxydirender Körper sehr häufig in einen ganz andern Körper, in eine neue Base, nämlich das Rosalein oder Rosanilin umgewandelt wird, welche ganz verschieden ist vom Anilin und dermalen für indifferent gehalten wird.

Man hat aber bei Beantwortung obiger Frage ausserdem auch zu erwägen, dass die meisten Körper, welche wegen ihrer oxydirenden Einwirkung auf das Anilin zur Gewinnung der Farbstoffe vorzugsweise benutzt werden, sehr

stark wirkende Gifte sind und braucht in dieser Beziehung nur an Arsensäure, salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd u. s. w. zu erinnern. Hierbei muss man aber berücksichtigen, dass in einem sorgfältig dargestellten, namentlich gut ausgewaschenem Anilinfarbstoffe die ebengedachten Körper gewöhnlich sich nicht mehr vorfinden. Sie bleiben meistens in der Lösung oder scheiden sich bisweilen auch metallisch aus. Nichtsdestoweniger kann durch so zu sagen theoretische Erklärungen der ebengedachten Art, die Frage über die Giftigkeit der Anilinfarben in genügender Weise nach meinem Dafürhalten nicht zur Lösung kommen, es ist dies nur zu ermöglichen auf experimentellem Wege. In dieser Richtung wurden mehrere Versuche von mir gemacht. Dieselben ergaben Folgendes:

Erste Reihe. — Es kam zur Verwendung ein in einem hiesigen Laden gekaufter Farbstoff in Lösung, mit der Bezeichnung „Anilin-Roth auf Seide.“ Ueber das Verhältniss des Lösungsmittels zu dem krystallisirten Farbstoffe vermochte der Händler keine bestimmte Angabe zu machen, doch war die Lösung, nach der Intensität des Colorites zu urtheilen, keine schwache, sie war ein sogenanntes Anilinextract.

Erster Versuch. Der Inhalt eines mit vier Kannen Wasser, Dresdner Maass, gefüllten mehr flachen als hohen Beckens wurde mit dem gedachten Anilin-Roth so lange versetzt, bis eine dunkelkirschrothe Färbung eintrat. Zwei eingesetzte kleine Fische schwammen darin ganz munter umher, liessen eine irgendwie giftige Einwirkung

nicht wahrnehmen und waren nach einem Aufenthalte in dem Gefässe von zwei und einer halben Stunde noch ebenso lebhaft als vorher. Auch mehrere Stunden später, nachdem die Thiere wieder in reines Wasser gebracht worden waren, machte sich irgend eine Veränderung nicht geltend, welche mit der Einwirkung des Farbstoffes in Zusammenhang gebracht werden konnte.

Zweiter Versuch. Derselbe wurde in gleicher Weise mit dem nämlichen Anilinroth an einem Frosch von mittlerer Grösse gemacht, nur wurde dieser in ein beinahe drei Kannen enthaltendes kugelförmiges Glas eingesetzt und in demselben vier Stunden hindurch belassen. Weder beim Einlegen und während des ganzen längeren vierstündigen Aufenthaltes, noch auch später liess das Thier, ebenso wie die Fische, etwas irgendwie Auffälliges nicht wahrnehmen, abgesehen davon, dass die äussere Oberfläche des Körpers, namentlich die Bauchgegend, hellkirschroth gefärbt erschienen.

Dritter Versuch. Einem mittelgrossen ungefähr drei Jahre alten Hunde wurden von demselben Anilinextract zwei Drachmen ohne Zusatz von Wasser eingegossen. Auch dieses Thier liess etwas Abnormes in keiner Weise bemerken. Nur die Mund- und Rachenhöhle zeigte sich dunkelroth gefärbt und nach einigen Stunden wurde reichlicher Koth von breiartiger Konsistenz abgesetzt, welcher eine chocoladenartige Färbung hatte.

Zweite Reihe. — Diese wurde vorgenommen mit einer „Anilinblau auf Seide“ etikettirten Farbstofflösung von ähnlicher Intensität, wie die bei der ersten Reihe be-

nutzte und war aus dem nämlichen kaufmännischen Geschäfte bezogen. Ueber den Procentgehalt an festem Farbstoff konnte etwas Sicheres nicht in Erfahrung gebracht werden. Von dieser Farbe, dem äussern Ansehen nach gleichfalls ein sogenanntes Extract, wurde in vier Kannen Wasser so lange eingetröpfelt, bis ein dunkel lasurblaues Colorit entstand.

Auch diese Experimente erstreckten sich wiederum auf Fische und einen kleinen Frosch, welche mehrere Stunden lang in das gefärbte Wasser eingesetzt wurden, sowie auf einen grössern Hund, welcher drei Drachmen unverdünnten Farbstoffes erhielt. Das Ergebniss war dem der ersten Versuchsreihe ganz gleich, auch der gedachte Farbstoff erwies sich nämlich als durchaus indifferent. Die äusseren Bedeckungen des Frosches waren blau gefärbt, ebenso die Mund- und Rachenhöhle des Hundes. Letzterer setzte nach vier Stunden normal geformten Koth von schwarzgrünlicher Farbe ab.

Dritte Reihe. — Für diese kam zur Verwendung ein als Fuchsin bezeichneter rother Farbstoff in Lösung, welcher aus einer in hiesiger Nähe befindlichen Fabrik bezogen worden war. Hundert Gewichtstheile desselben enthielten sechs Gewichtstheile des reinen krystallisirten Farbstoffes, die übrigen bestanden aus Wasser und Alkohol. Bezüglich dieser Farbe versicherte man, dass sie vollständig giftfrei sei. Sie wurde in dieser Richtung nochmals geprüft und liess metallische Gifte, namentlich Arsen hierbei nicht bemerken.

Die Versuche mit diesem Anilinfarbstoffe wurden in

gleicher Weise und an Thieren derselben Gattung vorgenommen wie bei der ersten und zweiten Reihe, nur erhielt der Hund diesmal zuerst drei Drachmen und da diese Dose ohne allen Erfolg blieb, nach einer Stunde nochmals drei Drachmen.

Das Resultat war dem der früheren Experimente ganz analog, nur zeigten die Darmausleerungen des Hundes, welche drei Stunden nach der letzten Gabe erfolgten, zwar auch ein chocoladenfarbiges Colorit, dasselbe war aber etwas heller als bei dem dritten Versuche der ersten Reihe. Auch diesem Farbstoffe konnte man also eine irgendwie giftige Einwirkung auf den thierischen Organismus nicht beimessen.

Die Ergebnisse, welche die eben mitgetheilten Versuche geliefert, lassen nun die Annahme zu, dass die Anilinfarbstoffe im Allgemeinen unter die giftigen Substanzen nicht zu zählen sind, ja man kann dieselben als beinahe ganz indifferente Stoffe bezeichnen, denn ausser der Färbung der Mundhöhlen-Schleimhaut sowie der äussern Haut und abgesehen von der Veränderung, welche sich in der Färbung des Kothes zeigte, traten in keinem Falle abnorme Erscheinungen hervor. Dennoch bin ich weit entfernt, die gedachten Experimente für vollständig maassgebend zu erachten, obgleich selbige gewiss geeignet sind, die allzu ängstlichen Besorgnisse zu vermindern, welche bezüglich der Verwendung der Anilinfarben zu den verschiedensten Zwecken der Färberei und Druckerei von Aerzten wie von Laien neuerdings gehegt worden sind.

Wiewohl nun die Ansicht, dass die Anilinfarben an

und für sich nicht giftig sind, Anspruch hat auf Geltung, so ist doch hervorzuheben, dass sie giftige Eigenschaften bekommen können und zwar durch ihren Gehalt an Körpern, welche erfahrungsgemäss giftig auf den thierischen Organismus einwirken. Es kann dies der Fall sein, wenn die Anilinfarbstoffe eine grössere oder geringere Menge derjenigen bekanntlich sehr giftigen Körper in sich enthalten, aus deren Vereinigung mit dem Anilin die Farbstoffe erzeugt werden. Ein derartiger Inhalt würde sich z. B. bilden können, wenn von dem oxydirenden Körper mehr zugesetzt worden wäre, als zur Bildung des Anilinfarbstoffes erforderlich war, wenn das Präparat nicht sorgfältig dargestellt, namentlich nicht gut ausgekocht, gefällt und gereinigt worden wäre, nicht minder aber auch dann, wenn von den Fabrikanten absichtliche Beimischungen gemacht worden wären, um das Quantum oder Volumen des Farbstoffes zu vermehren. Zusätze der letztgedachten Art sollen neuerdings nicht selten sein und hat sich in Folge dessen Schnitzer*) veranlasst gefunden zu einer Arbeit über die technische Werthbestimmung der rothen und violetten Anilinfarben. Freilich werden Beimischungen letzterer Art immer nur in sehr geringer Menge erfolgen können, auch sind die betreffenden Substanzen, soweit bezügliche Erfahrungen vorliegen, bis jetzt solche gewesen, welche sowohl überhaupt, als auch in kleineren Dosen giftige Eigenschaften nicht äussern.

Weit wichtiger sind dagegen die anderen Bei-

*) Dinglers Journal Bd. 165 S. 56. 1862.

mischungen, welche von den bei Darstellung der Anilinfarben zur Verwendung kommenden verschiedenartigen oxydirenden Körpern herrühren. Desshalb würde aber auch die giftige Einwirkung der Anilinfarben, falls selbige sich geltend machen sollte, nicht durch eine übereinstimmende Gruppe von Krankheiterscheinungen sich charakterisiren, sondern letztere müssten verschieden sein, je nach dem oxydirenden Körper, welcher zur Darstellung der Farbe verwendet wurde. Und so können denn als Folgen der Anilinfarben Vergiftungssymptome vorkommen, wie solche durch Arsen, Kupfer, Quecksilber, Blei u. s. w. bedingt werden. Dass Beimischungen der ebenerwähnten Art in den käuflichen Anilinfarben bisweilen sich vorfinden, unterliegt durchaus keinem Zweifel. Namentlich aber sind arsenhaltige Farbstoffe dermalen nicht selten. Der diesfallsige Gehalt an Arsen ist ein verschiedener, im Allgemeinen aber ein nicht beträchtlicher, öfters waren die betreffenden Quantitäten, welche man auffand, nicht einmal wägbare. Trotzdem ist die Wahrnehmung des Vorkommens von Metallen, namentlich von Arsen in den Anilinfarben von grösster Wichtigkeit wegen der vielfachen Verbreitung, welche gerade die aus Arsensäure gewonnenen Farben neuerdings finden, sowie wegen der Vorliebe der chemischen Fabriken für Verwendung der Arsensäure Behufs Gewinnung der mehrfach gedachten Farben.

Ogleich nun, wie aus vorstehenden Bemerkungen zu entnehmen, die Anilinfarben die Eigenschaft bekommen können, unter Umständen nachtheilig auf die Ge-

sundheit einwirken zu können und zwar durch ihren Gehalt an fremdartigen Stoffen, so ist dennoch mir wenigstens bis jetzt kein Fall bekannt geworden, in welchem die giftige Einwirkung der Anilinfarbstoffe als mit voller Sicherheit erwiesen anzusehen ist. Indessen hat Friedrich in Dresden *) eine auf den Gegenstand bezügliche sehr wichtige Beobachtung gemacht.

„Ein junger Kaufmann, achtzehn Jahr alt, von normaler Gesundheit und kräftiger Constitution, welcher vor sechs Jahren Scharlach mit Bright'scher Nierenkrankheit überstanden, trat am 1. Februar 1863 als Gehilfe in ein Droguengeschäft ein und hatte hierselbst zwei Monate hindurch die Verpackung von Anilinfarben zu besorgen, welche als Bleu de Lyon, Bleu de lumière, Fuchsin No. 1 und 2 und Violet de Fuchsin bezeichnet waren. Bei diesem Geschäfte stäubten die Farben in sehr hohem Grade. Gegen das Einathmen des Staubes wurde, wenn derselbe zu beschwerlich war, bisweilen ein Handtuch vor den Mund genommen. Am 5. April machte sich, nachdem schon einige Zeit vorher Lungenkatarrh vorausgegangen, grosse Abspannung bemerkbar, es traten Anwandlungen von Ohnmacht ein, Schmerz im Hinterkopfe, heisse trockne Haut, trockne mässig belegte Zunge, Mangel an Appetit, heftiger Durst, grosse Abgeschlagenheit, spontane und durch Druck vermehrte Schmerzen in der Nierengegend. Vom 9. April an klagte Patient über sauern Geschmack,

*) Göschens deutsche Klinik 1863. No. 49. — Schmidt's Jahrbücher Bd. CXXI. 2. p. 166.

Stumpfsein der Zähne, Zahnfleisch, Zungen- und Wangenschleimhaut erschienen geschwollen, wie beim Merkurialismus, doch zeigte sich keine Salivation. Im Harn fand sich weder Eiweiss vor noch Anilin. Vom 10. April an traten bei dem Kranken während des Schlafes und beim Einschlafen klonische Krämpfe in den Extremitäten sowie in den Gesichtsmuskeln auf, die Pupillen waren sehr erweitert, reagirten nur langsam. Vom 13. April an reagirten letztere besser, die Schwellung der Zunge und des Zahnfleisches verminderte sich, die Esslust nahm zu. Der Puls 89, war doppelschlägig, der Schlaf wurde besser, die Krämpfe seltener und schwächer. Unter Zunahme des Appetits, Regelung der Stuhlentleerung, Sinken des Pulses auf 66, Sedimentbildung im Harne erfolgte die Genesung. In der Reconvalescenz ging das Kopfhaar verloren.“

Friedrich macht zur Erklärung des Falles folgende Bemerkungen: „Die Nierenschmerzen, welche sich spontan ebenso wie beim Berühren bemerkbar machten, sind zurückzuführen auf die früher bestandene Bright'sche Nierenentartung, die Veränderungen der Mundschleimhaut auf Rechnung des in den Anilinpräparaten vorkommenden Quecksilbers zu bringen und die nervösen Erscheinungen, namentlich die klonischen Krämpfe, sind als Folgen der Einwirkung des Anilins zu erachten.“

Ein näheres Eingehen auf diese, für die vorliegende Frage höchst werthvollen Mittheilungen dürfte um so mehr gerechtfertigt erscheinen, als eine Analyse derselben Gelegenheit bietet, mehrere auf die Einwirkung der Anilinfarben bezügliche Erfahrungen geltend zu machen. Zuerst

sei die Bemerkung gestattet, dass auch nach meinem Dafürhalten die erwähnten krankhaften Erscheinungen in der Mundhöhle in Zusammenhang gebracht werden können mit der Einwirkung von Quecksilber, vorausgesetzt, dass solches bei der Darstellung der Anilinfarben, mit deren Verpackung der Kranke längere Zeit beschäftigt war, zur Verwendung kam. Freilich ist hierbei zu bedenken, dass bei der Einwirkung der zur Bereitung von Farbstoffen vorzugsweise gebräuchlichen Quecksilbersalze auf Anilin, das Quecksilber gewöhnlich metallisch ausgeschieden wird und dass eine Verunreinigung der Anilinfarben mit regulinischem Quecksilber dermalen schwerlich vorkommen dürfte. Dagegen ist es aber auch möglich, dass die betreffenden Anilinfarben, namentlich in Folge einer nicht recht sorgfältigen Fabrikation, Theile desjenigen Quecksilberpräparates, z. B. salpetersaures Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul, welches zur Bereitung der Farbstoffe verwendet wurde, enthielten, vielleicht selbst jedoch nicht wahrscheinlich Verbindung des Anilin mit Quecksilber, und dass diese, nachdem sie in die Mundhöhle gelangt waren, nach und nach die Erscheinungen von Merkurialdyskrasie bedingen konnten. Es würde also in dieser Beziehung die Beobachtung Friedrich's mit der im Obigen geltend gemachten Annahme übereinstimmen, dass die an und für sich im Allgemeinen nicht giftigen Anilinfarben giftig einwirkende Eigenschaften bekommen können durch ihren Gehalt an solchen auf das Anilin einwirkenden Stoffen, welche bei deren Gewinnung vom Fabrikanten verwendet wurden, vielleicht auch durch Ver-

bindungen des Anilin mit Metallen, wiewohl letzteres nicht recht wahrscheinlich. Trotzdem kann ich aber nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass nach den von mir mehrfach angestellten Erörterungen die Arbeiter in den Anilinfabriken gleiche oder ähnliche, oder überhaupt solche krankhafte Zustände nicht haben bemerken lassen, welche als Folge einer metallischen Intoxication anzusehen waren. Namentlich aber hebe ich hervor, dass das Zerstossen und Zerreiben von krystallisirtem Fuchsin in Porcellan-Mörsern, das Verpacken der Anilinfarben u. s. w. mit gesundheitlichen Nachtheilen selbst bei längerer Fortsetzung nicht verknüpft sein soll. Wohl aber zeigte sich constant röthliche Färbung der Haare sowie namentlich auch der Nägel, und zwar in solcher Weise, dass gewöhnliche Waschmittel selbige nicht zu beseitigen vermochten.

Dagegen glaube ich aber der Ansicht Friedrich's, dass die von ihm beobachteten nervösen Erscheinungen, namentlich auch die klonischen Krämpfe, mit der Einwirkung des Anilins in ursachlichen Zusammenhang zu bringen sind, nicht unbedingt beipflichten zu dürfen. Das, wie im Obigen gezeigt worden ist, dem thierischen Organismus sehr feindliche Anilin verändert nämlich, wenn es mit oxydirend auf dasselbe einwirkenden Körpern erhitzt wird — wie dies bei Gewinnung der Anilinfarbstoffe der Fall — nicht bloß seine chemischen und physikalischen Eigenthümlichkeiten, sondern es verliert auch seine giftigen Eigenschaften. Desshalb bin ich der Ansicht, dass die Anilinfarben Erscheinungen von Vergiftung, wie solche

durch Anilin hervorgerufen werden, nicht zur Folge haben. Ob diese Auffassung die richtige sei, müssen fernerweitige Beobachtungen und Untersuchungen ausweisen. Vorläufig findet dieselbe einen Stützpunkt in dem Resultate, welches sich bei den mit Anilinfarben an Thieren von mir angestellten Experimenten herausstellte. Es machten sich nämlich bei letzteren keine Erscheinungen bemerkbar, welche in Zusammenhang gebracht werden konnten mit der Einwirkung des Anilin. Ebensowenig ist aus den früher mitgetheilten Versuchen mit dem Anilin selbst zu entnehmen, dass die durch letzteres veranlassten Vergiftungssymptome nachhaltig sich bemerkbar machten. Im Gegentheil ist es wahrscheinlich, hierfür sprechen auch die im Vorstehenden gedachten Fälle von Vergiftung durch Anilin bei Menschen, dass, wenn letzteres nicht tödtlich einwirkt, die Folgen der Einwirkung verhältnissmässig schnell vorübergehen.

Der Mittheilung und Besprechung des ebengedachten Falles reiht Friedrich noch die Bemerkung an, dass rothe mit Fuchsin gefärbte Flanelljacken auf dem blossen Leibe getragen, auf der Haut Erytheme und Ekzeme hervorriefen bei Personen, welche ungefärbte Flanelle vorher ohne Beschwerde getragen hatten. Diese Wahrnehmung ist jedenfalls sehr wichtig und wäre es von Interesse, wenn dieselbe durch fernerweitige Beobachtungen bestätigt würde. Ich will kein Gewicht darauf legen, dass mir gleiche oder ähnliche Fälle bis jetzt nicht vorgekommen sind, obgleich ich mich schon seit längerer Zeit mit den Nachtheilen auf die Gesundheit, welche die Anilinfarbstoffe bedingen kön-

nen, beschäftigt habe. Dagegen kann ich nicht umhin, daran zu erinnern, dass in den Färbereien alle Arten von Stoffen, ehe sie in den Handel kommen, sehr sorgfältig ausgewaschen werden, ferner erscheint es bei dem erfahrungsgemäss ungemein festen Haften der Anilinfarben an den Fasern von Wolle, Baumwolle, Seide u. s. w. auch nicht recht wahrscheinlich, dass die damit gefärbten Stoffe Anilinfarben oder mit diesen vermischte Metalle in Ueberschuss enthalten. Ich habe verschiedene Proben von mit Fuchsin gefärbten wollenen und seidenen Stoffen ausgewaschen, die Farbe war stets durchaus beständig, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammoniak war die Gegenwart von metallischen Beimischungen nicht nachzuweisen. Die an den gedachten Fasern fest haften- den Farbstoffe selbst können aber nach meinem Dafürhalten nachtheilig auf die Haut kaum einwirken. Endlich mag die Bemerkung nicht unterlassen werden, dass, soweit die von mir angestellten Erörterungen reichen, Erytheme und Ekzeme oder sonstige Hautaffectionen bei den Arbeitern in den Anilinfabriken in Folge ihrer Beschäftigung nicht vorzukommen pflegen, obgleich sie bei letzterer der Einwirkung des ausserordentlich feinen Staubes in so hohem Grade ausgesetzt sind, dass letzterer bis unter die Leibwäsche bisweilen eindringt.

Um aber über die Richtigkeit der im Obigen wiederholt geltend gemachten Annahme, dass den Anilinfarbstoffen unter Umständen giftige Eigenschaften inne wohnen können, ein sicheres Urtheil zu gewinnen, erschien es geboten, auf experimentellem Wege Aufschluss zu suchen.

Es ward zu diesem Zwecke eine Probe der rohen, festen Masse, wie man dieselben bei der Behandlung von Anilin mit Arsensäure gewinnt, zu Versuchen an Thieren verwendet. Ich bekam dieses Fuchsin von dem Fabrikanten mit dem Bemerken, dass selbiges beinahe noch das ganze Arsen enthalte, dass auch jetzt noch Präparate dieser Gattung bisweilen im Handel vorkommen und direct zum Färben benutzt werden. Vorher wurde die Masse auf Arsen geprüft und hierbei folgendermaassen verfahren: Der Farbstoff ward zuerst pulverisirt, in gleichen Theilen Wasser und Alkohol gelöst, mit etwas Salzsäure, welche eine rothbräunliche Färbung gab, versetzt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Letzterer gab einen starken schmutzig violetten Niederschlag, welcher nach sorgfältigem Trocknen, vor dem Löthrohre Knoblauchgeruch sehr deutlich entwickelte und den specifischen Arsenbeschlag auf der Kohle bemerken liess. Ausserdem wurde ein Gran des betreffenden Farbstoffes verrieben mit Cyankalium und entwässerter Soda, hierauf aber eine Menge, welche ungefähr nur einen halben Gran des ersteren erhielt, in einer Glasröhre erhitzt, wobei in sehr intensiver Weise Knoblauchdämpfe sich bemerkbar machten, sowie ein dem Umfang nach sehr bedeutender metallischer Arsenbeschlag. Diese Versuche bestätigten also vollständig, dass die fragliche Masse Arsen enthielt und zwar in verhältnissmässig nicht geringer Menge.

Von dem erwähnten Farbstoffe kamen nun zwei Drachmen, welche in zwei Unzen Spiritus und vier Unzen

Wasser gelöst worden waren, für nachstehende Versuche zur Verwendung.

Erster Versuch. In ein mit vier Kannen Wasser gefülltes Glas wurden vierzig Tropfen der erwähnten Lösung eingegossen und hierauf zwei Fische eingesetzt. Schon nach zehn Minuten veränderte sich deren Lebhaftigkeit in den Bewegungen, nach 25 Minuten schwammen sie in schräger Richtung, der eine drehte sich wiederholt um seine Körperaxe, später schwammen sie zeitweilig auf dem Rücken, lagen zuletzt am Boden des Gefässes und starben, der eine 50, der andere 60 Minuten nach begunnenem Experimente.

Zweiter Versuch. In dasselbe Glas mit gleicher Füllung und mit dem nämlichen Gehalte an Farbstofflösung wurden zwei grössere Frösche gebracht. Abgesehen von etwas weniger lebhaften Bewegungen, welche schon nach einer Viertelstunde sich bemerkbar machten, war während eines vierstündigen Aufenthaltes in dem Glase irgend eine besondere Einwirkung nicht wahrzunehmen und selbst auch dann nicht, nachdem gegen 20 Tropfen der Lösung von Neuem hinzugefügt worden waren.

Dritter Versuch. Einem kleinen, ungefähr zwei Jahre alten Hunde wurden zwei Drachmen Lösung eingegeben mit einem Gehalte von fünf Gran des festen Farbstoffes. Nach zehn Minuten zeigte sich hellrosa gefärbter Schaum am Munde, eine Viertelstunde nach begunnenem Versuche erfolgte Erbrechen von schaumigem, dunkelrosa gefärbtem Schleime; dasselbe kehrte später innerhalb einer halben Stunde noch zweimal wieder. Ausserdem

liess das Thier keine hervorstechenden krankhaften Erscheinungen bemerken und war bereits nach zwei Stunden so munter als vorher.

Vierter Versuch. Ein gegen fünf Jahr alter, grosser kräftiger Zughund bekam drei Drachmen Lösung, in welcher $7\frac{1}{2}$ Gran des festen Farbstoffes enthalten waren. Bereits nach fünf Minuten floss aus dem Munde dunkelrosa gefärbter zäher Schleim, das Thier ward unruhig, beurkundete in seinen Bewegungen grosses Missbehagen. Zehn Minuten später trat unter heftigem Würgen Erbrechen von schaumigen, gleichfalls dunkelrosa gefärbten, mit animalischem Futter untermengten Massen ein. Dasselbe wiederholte sich innerhalb 25 Minuten später noch sechsmal. Dabei gab das Thier durch wimmernde Töne und Zusammenziehen des Bauches schmerzhaft empfindungen zu erkennen. Eine Stunde nach begonnenem Versuche wurde schwärzlich gefärbter reichlicher Koth von fester Consistenz abgesetzt, welchem bald eine zweite dünnere, leimartige Ausleerung von gleicher Farbe folgte. Das Thier beurkundete noch einige Zeit lang Mattigkeit und verweigerte die Nahrung, hatte aber nach Verlauf von fünf Stunden sich wieder vollständig erholt.

Die bei vorstehenden Versuchen gemachten Wahrnehmungen, namentlich das bei den zwei letzten beobachtete schnelle Eintreten von wiederholtem Erbrechen sind geeignet dafür zu sprechen, dass die angeführten krankhaften Symptome herrührten von dem Arsen, welchen der feste Farbstoff enthielt, sowie dass der Gehalt des letzteren an Arsen ein verhältnissmässig nicht geringer war,

wenn man die wenigen Gran fester Anilinmasse berücksichtigt, welche in der zu den Experimenten gebrauchten Lösung sich befanden. Ausserdem ist noch geltend zu machen, dass bei den ebenangeführten Versuchen ebenso wie bei den Seite 24 gedachten, keine solchen Erscheinungen zur Beobachtung kamen, z. B. Zittern, Convulsionen, klonische Krämpfe, verminderte Sensibilität u. s. w., welche man auf Rechnung des zur Darstellung der Farbstoffe verwendeten Anilins hätte bringen können.

V.

Medicinalpolizeiliches.

Es gehört im Allgemeinen zu den Aufgaben der öffentlichen Gesundheitspflege, die in der Färbetechnik vorkommenden Stoffe zu prüfen und deren Verwendung zu überwachen, namentlich ist dies aber erforderlich, wenn durch die Erfahrung an die Hand gegeben ist, dass Stoffe gedachter Art giftige Eigenschaften besitzen oder unter Umständen äussern können und eine Verwendung finden, in Folge welcher sie in das Innere des menschlichen Körpers gelangen.

Verhältnisse letzterer Art liegen nun ganz entschieden vor in Bezug auf die Anilinfarbstoffe. Sind auch dieselben bei sorgfältiger Darstellung an und für sich als Gifte nicht zu betrachten, so liegt doch, wie im Vorstehenden darzulegen versucht wurde, die Möglichkeit vor, dass sie durch ihren Gehalt an erfahrungsgemäss giftigen Substanzen nachtheilig

auf die Gesundheit einwirken können. Es ist daher jedenfalls Sache der Medicinalpolizei, dieser Möglichkeit Rechnung zu tragen. Auf der andern Seite ist in den einleitenden Bemerkungen schon angedeutet worden, dass die Anilinfarbstoffe zur Färbung von Genussmitteln neuerdings vielfache Verwendung finden und auf diese Weise in den Körper der Consumenten gelangen.

Es erschien mir nun vor allen Dingen geboten, directe Versuche an Genussmitteln verschiedener Art anzustellen, um ein Urtheil zu gewinnen über die Mengen von Anilinfarben, welche erforderlich sind, um den ersteren ein entsprechendes Colorit zu geben.

Es kam hierbei zuerst zur Verwendung ein ursprünglich zum Färben von Seide bestimmtes Fuchsin in Lösung. Auf 100 Gewichtstheile kamen nur fünf Gewichtstheile reinen, krystallisirten Anilinfarbstoffes, die übrigen 95 Theile bestanden aus Wasser und Alkohol. Die Lösung war also keine sehr concentrirte, dessenungeachtet bewirkte dieselbe in verhältnissmässig ausserordentlich kleinen Mengen sehr intensive Färbungen, wie aus nachstehenden Mittheilungen zu entnehmen ist.

Der erste Versuch wurde gemacht mit sogenanntem Fondant-Zucker, welcher dermalen sehr vielfache Verwendung findet zur Darstellung von Bonbons und verschiedenartigen anderen Confituren. Einem halben Pfunde der gedachten Zuckerart wurde unter Umrühren anfänglich ein Tropfen der betreffenden Anilinlösung zugesetzt, worauf die Masse ein rosenfarbiges Ansehen bekam. Bei Hinzufügung von zwei Tropfen wurde die Färbung eine

kirschrothe und bei drei bis vier Tropfen war das Colorit des Zuckers einem satten Karmin gleich.

Ein zweiter Versuch erstreckte sich auf Färbung von Liqueur. Eine halbe Kanne Dresdner Maass einer farblosen, klaren Flüssigkeit, bestehend aus Alkohol, Zuckersyrup und Wasser bekam bei Zusatz von zwei Tropfen die seit einiger Zeit so beliebte hellrosa Färbung, welche man einer gewissen Gattung von Spirituosen giebt, die unter dem Namen Parfait d'amour, Magdeburger Liqueur, Eisenbahnliqueur u. s. w. im Handel vorkommen. Ebenso waren nur wenige Tropfen erforderlich, um einer halben Flasche Düsseldorfer Arac-Punsch-Essenz das Ansehen von Rothwein-Punsch-Essenz zu geben.

Einer ebenso geringen Beimischung von Fuchsinfarbstoff bedurfte es, um einem halben Pfunde von beinahe farblosen Ingredienzien zu Tafeleis ein Colorit zu geben, welches dem des Erdbeereises glich. Hierzu waren gleichfalls nur zwei reichliche Tropfen nothwendig.

Bei einem fernerweitigen Versuche wurden verwendet drei Loth Tragantmasse, welche von den Conditoren häufig gebraucht wird zur Darstellung von Figuren, Blumen und zur Decoration vieler Confituren. Dieselbe war dargestellt aus fast gleichen Theilen Traganth, Kartoffelmehl und Zucker. Diese Masse bekam durch Zusatz von einem Tropfen der fraglichen Anilinlösung ein fleischfarbiges Ansehen, welches bei Vermengung von zwei bis vier Tropfen vom hellen Roth zum dunkel Kirschroth überging.

Aehnliche Versuche wurden auch gemacht unter Verwendung von Anilinblau und Anilinviolett. Das Ergebniss

war dem der ebenangeführten Versuche ganz analog, nur brauchte man zur Erzielung eines dunkeln Colorites von diesen beiden Farbstoffen durchschnittlich etwas mehr, als von dem Anilinroth.

Endlich wurde auch eine grüne Anilinfarbe in Teigform aus einer Fabrik in Augsburg benutzt, um Liqueur-Essenz die Färbung von grünen Pomeranzenschalen zu geben. Auch von dieser Masse reichte eine verhältnissmässig sehr kleine Menge hin, um letztere zu erzielen.

Diese Mittheilungen sprechen nun aber ganz entschieden theils für die ausserordentlich intensive Färbungsfähigkeit, welche den Anilinfarbstoffen eigenthümlich ist, theils dafür, dass man äusserst geringe Mengen der letzteren bedarf, um Genussmitteln eine entsprechende Färbung zu geben. Es braucht in dieser Beziehung nur daran erinnert zu werden, dass die Farbelösungen, welche zur Verwendung kamen, in hundert Gewichtstheilen beinahe sämmtlich nur fünf Gewichtstheile krystallisirten Farbstoffes enthielten und dass durchschnittlich nur wenige Tropfen erforderlich waren, um einer verhältnissmässig sehr grossen Quantität der verschiedenartigsten Genussmittel ziemlich intensive Colorite zu ertheilen. Setzt man nun den Fall, dass die gedachten Lösungen gifthaltig waren, z. B. Arsen enthielten, dass der diesfallsige Gehalt an Arsen vielleicht $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{500}$, $\frac{1}{100}$ des festen Anilinfarbstoffes betrug, oder vielleicht sogar noch etwas mehr, so wird man zugeben müssen, dass auf einzelne Theile der gefärbten Genussmittel, aber auch auf grössere Mengen der letztern, z. B. auf ein Glas Liqueur, auf eine Portion

Eis, auf ein halbes Dutzend Bonbons, ausserordentlich geringe Mengen von Arsen kommen würden. Ein solcher Gehalt an letzterem würde aber nicht blos nicht wägbär sein, sondern es würde selbst schwer fallen, denselben in Zahlenverhältnissen auszudrücken. Dass aber Quantitäten der ebenerwähnten Art, selbst von Arsen oder andern stark giftigen Substanzen nachtheilig auf Leben und Gesundheit nicht einwirken, wenigstens nicht in einer für uns wahrnehmbaren Form, hierauf braucht wohl speciell nicht hingewiesen zu werden.

Trotzdem aber darf nach meinem Dafürhalten die Medicinalpolizei sich der Ueberwachung des Färbens von Genussmitteln mit Anilinfarben nicht entziehen, insofern sie die Aufgabe hat principiell so viel als möglich zu verhindern, dass bei der Bereitung von Genussmitteln Stoffe Verwendung erhalten, welche giftig sind oder sein können und unter Umständen giftige Wirkungen auszuüben vermögen, und darauf zu achten, dass Stoffe der gedachten Art in die Haushaltungen sich so zu sagen nicht einbürgern. Abgesehen hiervon lässt sich dermalen noch nicht übersehen, ob die Anilinfarbstoffe zu gedachtem Zwecke nicht noch weit mehr werden in Gebrauch gezogen werden sowie in anderer Weise als zeither. Die Nachfrage nach Anilinfarbstoffen Seiten der Conditoren, Destillateure, Köche u. s. w. nimmt nach den angestellten Erörterungen immer mehr zu und es ist nicht wahrscheinlich, dass dieselbe sich wieder verringern wird, theils weil die gedachten Farben eine sehr hochgradige Färbeintensität besitzen, theils weil sie bei weitem billiger sind, als die meisten

zeithero in gleicher Absicht verwendeten, wie z. B. namentlich die sehr theure Cochenille.

Anlangend nun die Frage, was vom medicinalpolizeilichen Standpunkte aus in der betreffenden Angelegenheit zu thun, so würde von belehrenden Aufklärungen über letztere in der Tagespresse ein grosser Erfolg nicht zu erwarten stehen. Ebenso wenig dürfte ein gegen den Verbrauch von Anilinfarben zum Coloriren von Genussmitteln gerichtetes Verbot für zweckmässig zu erachten sein. Die Durchführung eines solchen Verbotes würde mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein wegen der diesfallsigen Controle, welche sich erstrecken müsste theils auf die Producenten der Anilinfarben, theils auf diejenigen, welche dieselben zum Färben von Genussmitteln verwenden.

Dagegen aber erscheint es nach meinem Dafürhalten passend, dass den Fabrikanten bei Strafe aufgegeben werde, die zum Färben von Genussmitteln bestimmten Anilinfarbstoffe nur giftfrei darzustellen und in den Handel gelangen zu lassen. Ausserdem müssten jene Farbstoffe den Namen der Fabrik an sich tragen und gleichzeitig als „giftfrei garantirt“ bezeichnet werden.

Auf diese Weise würden mögliche schädliche Einwirkungen vermieden und die Befürchtungen des Publikums beseitigt werden können. Auch würde jene Bestimmung von den Fabrikanten durchaus nicht zu viel verlangen. Es giebt nämlich sicherem Vernehmen nach neuerdings solche Bereitungsweisen, mittelst welcher die Fabrikanten sehr wohl im Stande sind, die Anilinfarben giftfrei darzustellen.

Hierbei sei übrigens erwähnt, dass die chemische Fabrik von Hirzel und Gerhard in Plagwitz bei Leipzig, schon seit längerer Zeit die zum Färben von Genussmitteln bestimmten Anilinstoffe nur in giftfreiem Zustande darstellt und verkauft.

VI.

Nachweis des Anilin.

Schliesslich mögen noch einige Bemerkungen Platz finden über die Mittel, das Anilin und die Anilinfarben nachzuweisen und zu erkennen.

In dieser Beziehung sei zuerst erwähnt, dass Runge als eine Eigenthümlichkeit des Anilins und der Anilinsalze anführt, dass dieselben Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb färben, doch ist zu dem fraglichen Zwecke derartigen Farbenveränderungen im Ganzen ein grosses Gewicht wohl nicht beizulegen.

Dagegen zeigte das Anilin sehr charakteristische Reactionen mit wässriger Chlorkalklösung. Die letztere wurde etwas stärker bereitet (1 und 3) als in der sächsischen Pharmacopöe vorgeschrieben ist. Die kleinsten Mengen von Anilin gaben einen dunkeln, schmutzig-violetten Niederschlag, welcher nach kurzem Bestehen eine beinahe schwarze Färbung annahm. Bei Zusatz von Mineralsäuren sowie von concentrirter Essigsäure nahm derselbe ein schmutzig-gelbes, ockerartiges Ansehen an.

Aehnliche charakteristische Reactionen lieferte eine

Lösung von unterchlorigsaurem Kali. Selbst ganz kleine Mengen von Anilin färbten sich bei der Einwirkung desselben dunkel purpurviolett. Diese violette Färbung war aber sehr wenig beständig, insofern sie nach einigen Minuten schmutzigroth wurde.

Mischt man ferner nach Wöhler^{*)} auf einer Porcellanschale Anilin oder ein Salz desselben, selbst in sehr kleinen Mengen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und einem Tropfen von chromsaurem Kali in Lösung, so nimmt das Gemisch nach einigen Minuten eine rein blaue Färbung an, welche sehr schnell graublau wird. Auch kann man Chromsäure in Lösung verwenden. Versetzt man diese mit Anilin, so bildet sich sofort eine theerartige, stark bituminös riechende Masse von gelbgrünlicher, saftgrünartiger Färbung.

Nicht minder zeigt Chlorgold eine Reaction. Bringt man nämlich nach Runge^{**)} auf eine bis zu 100° erwärmte Porcellanplatte, welche mit Chlorgold bestrichen worden, einen Tropfen wässerigen Anilins, so entsteht sehr bald ein purpurfarbiger Fleck, welcher schnell blaugrünliche Ränder bekommt und später ein höchst eigenthümliches blaugraues Colorit annimmt.

Ausserdem giebt Kupfervitriol mit Anilin eine hellzeisiggrüne Färbung, welche nach kurzem Bestehen in ein dunkleres Grün übergeht. Eisensalze werden zersetzt unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat und Eisenoxy-

^{*)} Annalen der Chemie und Pharmac. Bd. 87 p. 376.

^{**)} Annalen der Chemie und Pharmac., ibid. p. 380.

dulhydrat, ebenso wie Thonerde und Zinkoxyd durch Anilin aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Zink ausgeschieden werden. Quecksilberchlorid wird weiss, Zinnchlorid ebenfalls weiss und in käsiger Form gefällt, Bleizucker dagegen und Bleiessig nur schwach getrübt, während Galläpfeltinctur einen braungelben, flockigen Niederschlag giebt.

Abgesehen hiervon hat Mène*) folgendes Verfahren angegeben: Man lässt durch wasserfreies Anilin oder durch eine Lösung des Anilins in Alkohol, salpetrigsaures Gas streichen. Hierbei färben sich die gedachten Flüssigkeiten hellbraun. Fügt man dazu Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure, so entsteht eine prächtig rothe Färbung. Verdünnt man mit viel Wasser, so geht die Farbe in Gelb über, durch Zusatz von einem Tropfen der gedachten Säuren wird die Farbe wieder hergestellt.

Ferner hat neuerdings Letheby**) gefunden, dass Sauerstoff im Status nascens das beste Reagens auf Anilin abgiebt, indem derselbe die geringsten Spuren des letzteren reichlich und intensiv blau, violett und roth färbt. Ein einziger Tropfen einer Anilinlösung von 1 Theil Anilin und 1000 Theilen Schwefelsäure (aus 1 Theil Säure und 7 Theilen Wasser bestehend) wird zu diesem Zwecke auf ein Platinblech gebracht und mit dem positiven Pole der Bunsen'schen Batterie in Contact gesetzt. Sobald man

*) Comptes rendues. Tom. LII. — Chem. Centralbl. 1861 p. 543.

**) Journal of the chem. Soc. Vol. XV. 1862 p. 161 und Chem. Centralbl. 1862 p. 877.

den Tropfen mit dem negativen Pole berührt, nimmt er alsbald eine intensive blaue Färbung an, welche successiv durch Violett in Roth übergeht.

Ausserdem führt Boley^{*)} in seinen analytischen Tafeln über die Erkennungsmittel der auf Zeugen befestigten Farben als Eigenthümlichkeiten des Anilinroth (Fuchsin, Rosein) an, dass selbiges beim Verbrennen auf Platinblech keine Beizbasis erkennen lässt, beim Kochen in Seifenwasser von $\frac{1}{2}$ Proc. Seifengehalt sich ziemlich gut hält, beim Einlegen in Aetz-Ammoniak sowie beim Befeuchten mit Citronensaft unverändert bleibt und sich nur wenig verändert beim Befeuchten mit einer Lösung von gleichen Theilen Zinnsalz, starker Salzsäure und Wasser.

Endlich aber sei als eine Eigenthümlichkeit des Anilinroth noch bemerkt, dass dasselbe verschwindet bei Behandlung mit Zinnchlorür oder irgend einem andern Reductionsmittel, eine Eigenschaft, welche nur einer Nitroverbindung zukommt und dadurch unterscheidet sich das Anilinroth von allen anderen rothen ähnlichen Farben, wie Krapp, Cochenille, Fernambuk, Lack-Dye u. s. w.

^{*)} Handb. der tech. chem. Untersuchung. 2. Ausg. 1862 p. 259

